

И. Я. Слоним, А. Н. Любимов

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС



ИЗДАТЕЛЬСТВО



„ХИМИЯ” МОСКВА · 1966

В книге собраны важнейшие результаты, полученные при изучении полимеров с помощью метода ядерного магнитного резонанса. В двух начальных главах изложены физические основы метода ЯМР, описаны принципы устройства ЯМР-спектрометров, способы регистрации и обработки спектров, приведены соотношения и формулы, необходимые для обработки экспериментальных данных.

В последующих главах, посвященных полимерам, обсуждаются основные направления работ в этой области: изучение структуры полимеров, в том числе стереорегулярных, изучение молекулярного движения и химических процессов в полимерах, применение ЯМР для количественных анализов.

Книга предназначена для химиков и физико-химиков (научных работников, инженеров, аспирантов и студентов старших курсов вузов), интересующихся применением метода ЯМР для изучения полимеров.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Введение	9
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	
Глава первая	
Физические основы ядерного магнитного резонанса	17
Глава вторая	
Регистрация и обработка спектров ЯМР	71
ЛИТЕРАТУРА	142
ЧАСТЬ ВТОРАЯ	
Глава третья	
Изучение структуры полимеров методом ЯМР	145
Глава четвертая	
Изучение молекулярного движения в полимерах методом ЯМР	219
Глава пятая	
Изучение химических процессов в полимерах методом ЯМР	261
Глава шестая	
Применение метода ЯМР для количественного анализа полимеров	299
ЛИТЕРАТУРА	311
БИБЛИОГРАФИЯ	338

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель этой книги — в известной мере ответить на вопросы, неизбежно встающие перед химиком, желающим применить метод ЯМР в своей работе в области полимеров.

Что такое ЯМР? Какова физическая сущность явления? Каковы основные количественные закономерности процессов, происходящих в образце, помещенном в постоянное магнитное поле и подвергнутом действию магнитного поля резонансной частоты?

Как снять спектр ЯМР полимера? Как, в общих чертах, устроен ЯМР-спектрометр, как выбрать подходящие условия съемки спектра в зависимости от природы образца и поставленной задачи? Как обработать спектр, чтобы получить необходимую информацию?

Какие проблемы в области химии и физической химии полимеров могут быть решены с помощью метода ЯМР и каковы основные результаты работ в этой области?

Применение ЯМР в химии полимеров быстро растет. Усовершенствование ЯМР-спектрометров, в частности разработка приборов высокого разрешения, работающих при повышенных температурах, открывает все новые возможности. По-видимому, было бы рискованно пытаться сейчас критически обобщить весь имеющийся материал и дать законченную картину состояния работ в этой области. Авторы поставили перед собой более скромную задачу: систематизировать опубликованные работы и осветить основные направления в изучении высокополимеров методом ЯМР. Мы надеемся, что и в таком виде книга будет полезна.

Книга разделена на две части.

Первая часть — теоретическая — содержит физические основы метода ЯМР и включает соответствующий математический аппарат. По мнению авторов, этот материал совершенно необходим для понимания методов расчета спектров высокого

разрешения и для их интерпретации. По характеру изложения он достаточно прост и доступен для читателя, владеющего основами высшей математики и физики в пределах курсов, читаемых в химических вузах. Вводные сведения по теории матриц даны по необходимости кратко. Читатель, желающий более глубоко познакомиться с этой теорией, может обратиться к любой из книг по высшей алгебре.

Кроме того, в первой части описаны принципы устройства ЯМР-спектрометров, методы регистрации и обработки спектров.

Вторая часть книги представляет собой обзор работ по ЯМР высокополимеров, опубликованных до 1963 г. включительно, и наиболее важных и интересных работ, вышедших в 1964—1965 гг.

Распределение материала между III — VI главами в известной степени условно. Например, при рассмотрении структурных вопросов обсуждается и молекулярное движение. Известный произвол имеется, конечно, и в отборе материала: наиболее подробно рассмотрены работы, выполненные авторами или интересующие их.

В конце книги имеется библиографический указатель книг и обзоров по ЯМР и оригинальных работ по ЯМР отдельных полимеров.

Введение к книге, главы I и II написал А. Н. Любимов, главы III — VI — И. Я. Слоним.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность сотрудникам НИИПластмасс и ЦЛА — Я. Г. Урману, А. Г. Коновалову, А. Ф. Варенику и В. И. Белицкой, помогавшим в оформлении книги, и М. Б. Нейману, Н. М. Померанцеву, Д. Я. Цванкину, Э. И. Федину и Т. Н. Хазановичу, просмотревшим рукопись.

ВВЕДЕНИЕ

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) относится к группе явлений, составляющих область физики, называемую *радиоспектроскопией*. Особенность этих явлений состоит в том, что в них наблюдаются вынужденные переходы микрочастиц между энергетическими уровнями, возникающими при определенных условиях. Эти переходы сопровождаются электромагнитным излучением или поглощением, лежащим в *радиочастотном диапазоне*. В случае ЯМР речь идет о поведении атомных ядер во *внешних* магнитных полях.

Экспериментальные данные, накопленные физикой, однозначно указывают на то, что многие атомные ядра обладают собственным моментом количества движения и связанным с ним магнитным моментом, характеризующим магнитное поле ядра^а.

Векторы магнитного $\vec{\mu}$ и механического \vec{J} моментов коллинеарны и связаны соотношением

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$$

где γ — коэффициент, называемый гиромагнитным отношением и являющийся ядерной характеристикой.

Первоначальные попытки объяснить существование ядерных моментов вращением ядра, имеющего массу и заряд, оказались безуспешными. Наблюдаемые свойства ядерных моментов противоречат теории, построенной на таком предположении. Так, в соответствии с этой теорией магнитный момент протона должен быть в точности равен *ядерному магнетону*:

$$m_{\text{я}} = \frac{e\hbar}{2cm_{\text{п}}}$$

где \hbar — приведенная постоянная Планка ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$);

e и $m_{\text{п}}$ — соответственно заряд и масса протона;

c — скорость света^б.

^а Некоторые атомные ядра имеют еще и электрический квадрупольный момент, являющийся мерой отклонения распределения заряда внутри ядра от сферически симметричного распределения.

^б По аналогии с g -фактором Ланде для электронов связь между ядерными моментами $\vec{\mu}$ и \vec{J} иногда выражают соотношением

$$\vec{\mu} = g_{\text{я}} m_{\text{я}} \cdot \frac{\vec{J}}{\hbar}, \text{ так что } g_{\text{я}} = \gamma \cdot \frac{\hbar}{m_{\text{я}}}$$

Фактически измеренный магнитный момент протона лишь по порядку величины совпал с ядерным магнетоном. Более того, гироманнитные отношения некоторых ядер оказались даже отрицательными, что противоречит упомянутой теории.

По современным представлениям, природа ядерных моментов является более сложной. Ввиду того что в интересующем нас явлении ЯМР происхождение ядерных моментов не играет роли, мы ограничимся здесь только рассмотрением их наблюдаемых свойств.

Экспериментально установлено, что для любого атомного ядра длина вектора собственного момента количества движения всегда выражается соотношением

$$J = \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

Число I , называемое спиновым числом или просто спином ядра, в зависимости от типа ядра может быть целым, полуцелым или нулем. Спин элементарных частиц, образующих ядро (протонов и нейтронов), оказался равным $1/2$ ^а. Опытные данные позволяют также считать, что спин атомного ядра представляет собой в известном смысле комбинацию спинов элементарных частиц, образующих ядро. Так, если массовое число ядра (т. е. общее число протонов и нейтронов в ядре) нечетно, то спин полуцелый. Если массовое число четно, а нечетен порядковый номер ядра (т. е. число входящих в ядро протонов), то спин целый. Наконец, если четны массовое число и порядковый номер ядра, то спин равен нулю.

Еще более интересные свойства ядерных моментов были обнаружены при изучении поведения атомных ядер в сильных постоянных магнитных полях. Еще в историческом опыте Штерна и Герлаха (1924 г.) было установлено, что проекции магнитных моментов атомов на направление внешнего магнитного поля не образуют непрерывного множества. Несколько позже (Фриш, Штерн, 1933 г.) аналогичные свойства были найдены и у магнитных моментов атомных ядер. Оказалось, что проекция μ_H вектора магнитного момента $\vec{\mu}$ атомного ядра со спином I на направление внешнего магнитного поля \vec{H} может принимать только одно из значений:

$$\mu_H = \gamma \hbar I; \quad \gamma \hbar (I-1); \quad \dots; \quad -\gamma \hbar I$$

в связи с чем и энергия атомного ядра в этом поле, равная

$$E = -\vec{\mu} \vec{H} = -\mu_H H$$

^а Ядра со спином, равным $1/2$, не обладают электрическим квадрупольным моментом.

может иметь только дискретные значения, принадлежащие следующему конечному ряду:

$$E = -\gamma \hbar I; \quad -\gamma \hbar (I-1); \quad \dots; \quad +\gamma \hbar I$$

Возможные значения энергии атомного ядра во внешнем магнитном поле получили название *уровней энергии* или *энергетических уровней*. Уровни энергии эквидистантны, и разность энергий двух соседних уровней равна $\gamma \hbar$.

В 1939 г. Раби показал, что можно вызвать вынужденные переходы атомных ядер между соседними энергетическими уровнями, если на ядра дополнительно воздействовать слабым переменным магнитным полем определенной частоты и поляризации. Переходы возникают, если частота ω этого возбуждающего поля совпадает с частотой кванта, соответствующего расстоянию между соседними энергетическими уровнями, т. е. если $\omega = \gamma H$. Это явление вынужденных переходов атомных ядер между энергетическими уровнями под действием переменного поля резонансной частоты ($\omega = \gamma H$) и называют *ядерным магнитным резонансом*.

Переход ядра с одного уровня на соседний сопровождается поглощением или отдачей энергии ядром, вследствие чего возникает обмен энергией между резонирующими атомными ядрами и внешним переменным полем. Частота резонанса определяется только гироманнитным отношением ядра и величиной внешнего постоянного поля. Например, в поле напряженностью 15 000 э резонансная частота протонов, для которых $\gamma = 2,67 \cdot 10^4$, составит около 63 Мгц.

Опыты Раби были первыми по наблюдению ядерного магнитного резонанса. Несмотря на их огромную ценность для экспериментальной физики, практическое значение этих опытов оставалось ограниченным ввиду специфического состояния вещества, содержащего исследуемые ядра (атомные пучки).

В 1945 г. одновременно двумя группами ученых под руководством Парсела и Блоха были успешно осуществлены первые опыты по наблюдению ЯМР в макроскопическом веществе, находившемся в конденсированном состоянии. Интересно отметить, что возможность наблюдения ЯМР в макроскопическом веществе была предсказана задолго (Гортер, 1936 г.) до первых успешных экспериментов. По-видимому, лишь несовершенство экспериментальной техники и неудачный выбор опытного материала отдалили это открытие почти на десятилетие.

Возможность наблюдения ЯМР в макроскопическом веществе объясняется тем, что в таком веществе всегда существуют

условия, обеспечивающие обмен энергией между системой атомных ядер, находящихся на различных энергетических уровнях (спин-система), и молекулярной системой, содержащей ядра и совершающей вместе с ними тепловое движение (решетка^а).

Процесс обмена энергией между спин-системой и молекулярной системой, находящейся в тепловом движении, носит название *спин-решеточной релаксации*, механизм которой будет выяснен ниже. Кроме того, будет показано, что в условиях наблюдения ЯМР наличие спин-решеточной релаксации ведет к направленной передаче энергии от возбуждающего резонанс переменного внешнего поля к спин-системе и от спин-системы к частицам вещества, находящимся в тепловом движении. Это поглощение энергии возбуждающего поля может быть измерено специальными приборами, и с помощью тех же приборов может быть исследована зависимость энергии, поглощаемой в единицу времени, от так называемой «расстройки поля», т. е. от разности $\omega - \gamma H$ при разных значениях постоянного поля H . Эту зависимость называют *резонансной линией*.

Из сказанного выше ясно, что изучение процессов спин-решеточной релаксации является одной из главных задач ядерного магнитного резонанса, поскольку эти процессы обуславливают самую возможность наблюдения ЯМР.

Исследование точных форм резонансных линий вскоре привело к двум открытиям, которые сделали явление ЯМР мощнейшим инструментом для анализа строения вещества. Было установлено, что в твердых телах вследствие малой подвижности частиц на атомные ядра могут действовать постоянные внутренние магнитные поля, зависящие от расположения соседних магнитных моментов в кристаллической решетке. Эти внутренние поля, накладываясь на внешнее постоянное поле, изменяют различным образом резонансные частоты атомных ядер исследуемого вещества.

Кроме того, в результате непосредственного магнитного взаимодействия ядерных спинов возникают процессы обмена энергией между спинами самой спин-системы (спин-спиновая релаксация). При этом энергетическое равновесие внутри спин-системы устанавливается значительно быстрее, чем равновесия между спин-системой и решеткой. Поэтому такая система взаимодействующих спинов ведет себя не просто как система

независимых спинов в неоднородном внешнем поле, а как единая система с широким спектром резонансных частот.

В твердых телах резонансные линии оказываются обычно весьма широкими и форма их определяется структурой кристаллической решетки. При этом удается установить количественные связи между параметрами решетки и параметрами (моментами) резонансной линии.

В жидкостях вследствие интенсивного теплового движения молекул магнитное взаимодействие этого рода (прямое спин-спиновое взаимодействие) практически усредняется до нуля. Благодаря этому удается обнаружить небольшую разницу в резонансных частотах ядер, принадлежащих химически неэквивалентным атомам молекулы, обусловленную влиянием различного электронного окружения и называемую *химическим сдвигом резонанса* (или просто химическим сдвигом). Кроме того, тепловое движение не усредняет связей между ядрами через спаренные электроны валентных оболочек (косвенные спин-спиновые взаимодействия). Поэтому спектры ЯМР чистых жидкостей обычно состоят из ряда узких линий, относительное расположение и интенсивности которых определяются структурой молекул. Линии в таких спектрах обычно расположены очень тесно, и регистрация спектров жидкостей требует применения так называемой *аппаратуры высокого разрешения*.

В соответствии со сказанным в спектроскопии ядерного резонанса различают три основных метода исследования вещества: метод широких линий, метод высокого разрешения и релаксационный метод (спиновое эхо).

Настоящая книга посвящена применению ЯМР к исследованию полимеров. Прежде всего следует подчеркнуть, что весьма важной особенностью полимеров является сложный характер процессов спин-решеточной релаксации. Изучение диэлектрических, динамических и других свойств полимеров показывает, что спектр частот молекулярных движений в них может быть очень широким. Во многих случаях молекулярные движения имеют *кооперативный* характер. Поэтому простейшая теория спин-решеточной релаксации, применимая к низкомолекулярным веществам, может прилагаться к полимерам лишь с оговорками и иногда не дает даже качественного согласия с опытом. Несмотря на сказанное, все упомянутые экспериментальные методы более или менее успешно применяются при изучении полимеров. Однако интерпретация полученных данных, как правило, нелегка. Иногда из одних и тех же экспериментальных результатов делаются разные выводы.

^а Под решеткой в теории ЯМР понимают совокупность степеней свободы всех микрочастиц в веществе, с которыми взаимодействует данный спин.

Метод широких линий используется для изучения полимеров в блоке. Форма, ширина и момент второго порядка (или просто второй момент) линии ЯМР зависят от строения цепи — наличия разветвленности, стереорегулярности, от степени кристалличности полимера. Сравнивая экспериментальное значение второго момента линии с теоретическим, рассчитанным для определенной структуры, можно получить информацию о молекулярной структуре полимера. В ориентированных полимерах — волокнах и пленках — спектр ЯМР зависит от угла поворота образца в магнитном поле, и с помощью ЯМР можно получить информацию о характере ориентации макромолекул или кристаллитов в полимере. Наблюдая изменение ширины линии с температурой, получают данные о молекулярном движении в полимере. Ширина и форма линии ЯМР меняется также и в том случае, когда в полимере идут химические и физические процессы: полимеризация, сшивание цепей, деструкция и т. д. Метод ЯМР дает возможность изучать кинетику и механизм этих процессов.

Спектры высокого разрешения можно получить, наблюдая ЯМР в растворах и расплавах полимеров. По химическим сдвигам и спин-спиновому расщеплению можно судить о структуре макромолекулы полимера. Особенно большие успехи получены за последние годы при изучении стереорегулярности полимеров. Для ряда полимеров и сополимеров удалось полностью определить порядок присоединения звеньев в цепи. Изменение спектра ЯМР высокого разрешения раствора полимера с температурой дает информацию о характере молекулярных движений в растворе. Химические реакции функциональных групп полимера, реакции ионного обмена, образование водородных связей и другие процессы в растворе также могут изучаться с применением метода ЯМР высокого разрешения.

Метод спинового эхо позволяет с большой точностью определять времена релаксации в полимерах. Это дает возможность детальнее, чем при использовании только широких линий, изучать молекулярные движения. В некоторых случаях, например при изучении спинового эхо в расплавах полиэтилена, можно определить молекулярный вес и оценить ширину молекулярно-весового распределения. Кроме того, с помощью этого метода можно измерять коэффициенты самодиффузии в полимерных системах.

Само собой разумеется, что метод ЯМР должен применяться не изолированно, а вместе с другими физическими и химическими методами.

Глава первая

Физические основы ядерного магнитного резонанса	17
---	----

Глава вторая

Регистрация и обработка спектров ЯМР	71
Литература	142

1 ЯДЕРНЫЙ СПИН И МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ	19
--	----

2 ПОВЕДЕНИЕ ИЗОЛИРОВАННОГО АТОМНОГО ЯДРА В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ	31
---	----

3 ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В РЕАЛЬНОМ ВЕЩЕСТВЕ	38
--	----

4 ЯДЕРНАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ ВЕЩЕСТВА	53
--	----

5 МАГНИТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМНЫХ ЯДЕР	58
--	----

Глава первая

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

ЯДЕРНЫЙ СПИН И МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ

Ядерные моменты обладают рядом особых свойств, наблюдаемых в различных физических опытах и необъяснимых с помощью законов классической физики. Эти свойства сводятся в основном к следующему.

1. Длина вектора спинового момента любого атомного ядра всегда выражается соотношением

$$J = \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (I-1)$$

где спиновое число I постоянно для данного ядра и в зависимости от типа ядра может быть целым, полуцелым или нулем.

2. Если измерять проекцию спина со спиновым числом I на любое выбранное направление, то можно получить лишь какое-либо число из следующего конечного ряда:

$$I\hbar; (I-1)\hbar; \dots; -I\hbar \quad (I-2)$$

Числа этого ряда называются *собственными значениями спина*.

При некоторых условиях измерения каждый раз получается одно и то же число из этого ряда, при других — с некоторыми вероятностями можно получить любое из них. Промежуточных значений измеряемой проекции никогда не получается. Физический смысл числа I состоит, таким образом, в том, что оно выражает максимальную длину проекции спина на любое направление, которую можно получить при измерении.

3. Попытка последовательного измерения двух проекций спина на две оси координат, т. е. попытка точного определения направления в пространстве спинового вектора известной величины, приводит к неопределенным результатам. После точного измерения первой проекции для второй получаются с некоторыми вероятностями любые из собственных значений.

Ввиду пропорциональности векторов спина и магнитного момента квантовые свойства последнего аналогичны квантовым свойствам спина.

Для объяснения наблюдаемых механических и магнитных свойств ядер должен быть применен аппарат квантовой механики.

Квантовая механика следующим образом объясняет наблюдаемое поведение спина. Вектору собственного момента количества движения вообще нельзя приписать одновременно определенного направления в пространстве и определенной величины, подобно тому как нельзя приписать электрону одновременно определенных координат и импульса. Поэтому бессмысленно производить измерения, имеющие целью определить эту ориентацию (например, измерять две проекции спина на оси координат).

Вместо понятия ориентации квантовая механика вводит понятие *состояния* спина. Если спин находится в состоянии, характеризуемом тем, что проекция его на выбранное направление равна одному из собственных значений, то процесс измерения этой проекции не нарушает состояния спина, и при измерении с достоверностью будет получаться именно это собственное значение. Такие состояния называются *собственными состояниями спина*.

В других состояниях проекция спина на выбранное направление является неопределенной. Процесс измерения при этом переводит спин случайным образом в одно из собственных состояний, и измеряемая проекция оказывается равной соответствующему собственному значению. Как в этом случае изменится состояние, т. е. какое из собственных значений получится в результате измерения, предсказать нельзя. Можно лишь вычислить вероятность того или иного результата.

Количественно механические и магнитные свойства ядер могут быть описаны с помощью специального математического аппарата и ряда допущений физического характера, образующих постулаты или аксиомы квантовой механики.

Своеобразие математического языка квантовой механики объясняется своеобразием законов движения микроскопических систем. Основными элементами этого языка являются понятия матрицы и оператора.

Матрицей называется прямоугольная или квадратная таблица вещественных или комплексных чисел вида

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} \quad (\text{I-3})$$

Числа a_{ij} , образующие матрицу, называются *элементами матрицы*.

Под суммой двух матриц A и B понимают матрицу C , элементы которой равны суммам соответствующих элементов матриц A и B :

$$c_{ij} = a_{ij} + b_{ij} \quad (\text{I-4})$$

Из этого определения следует, что две матрицы можно сложить, если они имеют одинаковое число строк и одинаковое число столбцов.

Например, если матрицы A и B имеют вид

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \end{pmatrix}$$

то их сумма равна

$$C = A + B = \begin{pmatrix} a_{11} + b_{11} & a_{12} + b_{12} & a_{13} + b_{13} \\ a_{21} + b_{21} & a_{22} + b_{22} & a_{23} + b_{23} \end{pmatrix}$$

Под произведением матрицы A на матрицу B понимают матрицу C , у которой элемент, стоящий на i -й строке и в j -м столбце, равен сумме произведений элементов i -й строки матрицы A на соответствующие элементы j -го столбца матрицы B :

$$c_{ij} = \sum_{m=1}^n a_{im} b_{mj} \quad (\text{I-5})$$

Из этого определения следует, что нужно различать произведение матрицы A на матрицу B слева и справа, т. е. произведения AB и BA . Матрица A может быть умножена справа на матрицу B , если число столбцов первой равно числу строк второй.

Для того чтобы можно было одновременно построить произведения AB и BA , матрицы A и B должны быть квадратными и число строк и столбцов у них одинаковыми.

Например, если матрицы A и B имеют вид

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}$$

то произведения AB и BA равны:

$$\begin{pmatrix} a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} & a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} & a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22} \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \begin{pmatrix} b_{11}a_{11} + b_{12}a_{21} & b_{11}a_{12} + b_{12}a_{22} \\ b_{21}a_{11} + b_{22}a_{21} & b_{21}a_{12} + b_{22}a_{22} \end{pmatrix}$$

Очевидно, что в общем случае произведения AB и BA не равны друг другу, т. е. умножение матриц некоммукативно. Если в частных случаях эти произведения одинаковы, то говорят, что матрицы A и B *коммутируют* между собой.

Матрица A^* называется *эрмитово-сопряженной* с матрицей A , если она получается из матрицы A заменой строк на столбцы и всех элементов на комплексно-сопряженные числа. Если, например:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{pmatrix}$$

то

$$A^* = \begin{pmatrix} a_{11}^* & a_{21}^* & a_{31}^* \\ a_{12}^* & a_{22}^* & a_{32}^* \end{pmatrix}$$

Под *оператором* понимают символ, выражающий совокупность математических операций, производящихся над данной функцией некоторых независимых переменных. При этом говорят, что оператор A действует на данную функцию φ , и это обстоятельство выражают соотношением $A\varphi$.

Относительно функции φ предполагается, что она определена в некоторой области изменения непрерывных или дискретных независимых переменных.

В дальнейшем речь будет идти только о таких операторах, результат действия которых на функцию φ будет снова некоторой функцией тех же независимых переменных, определенной в той же области. Кроме того, мы ограничимся рассмотрением только так называемых линейных операторов, т. е. таких, для которых справедливы соотношения

$$\begin{aligned} A(\varphi_1 + \varphi_2) &= A\varphi_1 + A\varphi_2 \\ A(c\varphi) &= c \cdot A\varphi \end{aligned} \quad (I-6)$$

где c — постоянное число.

Если в результате действия оператора A на функцию φ получается та же функция, умноженная на постоянное число α :

$$A\varphi = \alpha \cdot \varphi \quad (I-7)$$

то такая функция называется *собственной функцией* оператора A , а число α — его *собственным значением*.

Можно доказать, что система собственных функций линейного оператора обладает свойством *ортogonalности*, заключающимся в том, что *скалярное произведение* любой пары собственных функций равно нулю:

$$(\varphi_i^* \varphi_j) = 0 \quad (i \neq j) \quad (I-8)$$

При этом под скалярным произведением понимается сумма произведений комплексно-сопряженных значений одной функции на значения другой (взятых при одних и тех же значениях независимых переменных), распространенная по всей области определения функций.

Пользуясь свойством линейности оператора, эту систему можно всегда сделать нормированной, т. е. подобрать постоянные множители при собственных функциях так, чтобы для каждой выполнялось соотношение

$$\varphi_i^* \varphi_i = 1 \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (I-9)$$

Система собственных функций линейного оператора, кроме того, является *полной*. Это значит, что любая функция v , определенная в той же области независимых переменных, может быть разложена в ряд по собственным функциям оператора:

$$v = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$$

Коэффициенты этого ряда вычисляются на основании свойства ортogonalности функций φ_i . Умножая скалярно обе части предыдущего

равенства, например, на функцию φ_k^* и используя свойство ортogonalности, получим:

$$c_k = (\varphi_k^* v)$$

Между операторами и матрицами существует весьма тесная связь. Пусть, например, $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ — нормированная система собственных функций оператора A и пусть числа $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ суть соответствующие собственные значения этого оператора, так что

$$A\varphi_i = \alpha_i \varphi_i$$

Пусть, далее, система функций v_1, v_2, \dots, v_n образует какую-либо ортонормированную систему. Тогда любая собственная функция оператора A , например φ_i , может быть представлена в виде ряда:

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^n c_{ji} v_j$$

Очевидно, что при известных функциях v_j этот ряд полностью определяется системой чисел c_{ji} , т. е. матрицей-столбцом:

$$\varphi_i = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{ji} \\ \vdots \\ c_{ni} \end{pmatrix}$$

Подставляя ряд для φ_i в выражение для определения собственных функций оператора A

$$A \left(\sum_{j=1}^n c_{ji} v_j \right) = \alpha_i \left(\sum_{j=1}^n c_{ji} v_j \right) \quad (I-10)$$

и умножая скалярно обе части этого равенства на какую-либо из функций v_k^* , получим:

$$\sum_{j=1}^n (v_k^* A v_j) c_{ji} = \alpha_i c_{ki} \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (I-11)$$

Записав аналогичные выражения для всех k от 1 до n , получим систему уравнений, которую с помощью понятия произведения матриц можно представить в виде:

$$\begin{pmatrix} v_1^* A v_1 & v_1^* A v_2 & \dots & v_1^* A v_n \\ v_2^* A v_1 & v_2^* A v_2 & \dots & v_2^* A v_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_n^* A v_1 & v_n^* A v_2 & \dots & v_n^* A v_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{ni} \end{pmatrix} = \alpha_i \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{ni} \end{pmatrix} \quad (I-12)$$

Это уравнение совпадает с операторным уравнением

$$\mathbf{A}\varphi_i = \alpha_i \varphi_i$$

если в последнем оператор \mathbf{A} заменить матрицей с элементами $a_{kj} = v_k^* \mathbf{A} v_j$, функцию φ_i заменить матрицей-столбцом с элементами c_{ji} , а действие оператора на функцию заменить матричным умножением. Поэтому говорят, что оператор \mathbf{A} представлен матрицей (a_{kj}) с помощью функций v_j . Числа $(v_k^* \mathbf{A} v_j)$, образующие матрицу, представляющую оператор, называются матричными элементами оператора в v -представлении:

$$a_{kj} = v_b^* \mathbf{A} v_j \quad (\text{I-13})$$

Система уравнений (I-11), написанных для всех k , представляет собой систему линейных однородных уравнений относительно величин c_{ki} ($k = 1, 2, \dots, n$)

[illegible]

Эта система имеет решение, если ее определитель

$$\Delta = \begin{vmatrix} (a_{11} - \alpha_i) & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & (a_{22} - \alpha_i) & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \dots & \dots & (a_{nn} - \alpha_i) \end{vmatrix} \quad (\text{I-14})$$

равен нулю. Уравнение $\Delta = 0$ представляет собой уравнение n -й степени относительно α_i . Решая его, можно найти все собственные значения оператора **A**.

В основе физической системы квантовой механики лежат следующие постулаты³.

1. Каждой динамической переменной (в частности, спину ядра) может быть поставлен в соответствие некоторый оператор L , действующий на функцию φ , определенным образом описывающую состояние динамической переменной.

2. Между операторами, выражающими различные динамические переменные, устанавливаются такие же соотношения тождеств, какие существуют между самими переменными в классической физике.

3. Собственные значения α_i динамической переменной, изображаемой оператором L , и функции φ_i , описывающие собственные состояния этой переменной, находятся из уравнения

$$L\varphi_i = \alpha_i \varphi_i$$

т. е. являются соответственно собственными значениями и собственными функциями оператора L .

4. Любое несобственное состояние динамической переменной может быть описано функцией ψ , составленной в виде ряда по собственным функциям ее оператора

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$$

в котором квадраты модулей коэффициентов c_i выражают вероятности p_i получить при измерении динамической переменной собственное значение α_i :

$$p_i = |c_i|^2 \quad \text{при} \quad \sum_{i=1}^n |c_i|^2 = 1$$

5. Связь между энергией системы и функцией ее состояния ψ описывается дифференциальным уравнением

$$\mathcal{H}\psi = j\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (\text{I-15})$$

где \mathcal{H} — оператор энергии системы.

Это уравнение носит название временного уравнения Шредингера.

Мы постараемся по возможности пояснить смысл этих постулатов, равно как и введенные понятия математического характера, последовательно применяя их для построения математического аппарата, описывающего поведение атомного ядра со спином $1/2$.

Для спина со спиновым числом $1/2$ возможны два собственных значения. Это значит, что каждому направлению в пространстве соответствуют два возможных собственных состояния спина.

Рассмотрим два состояния спина, которые являются собственными по отношению к координатной оси z . В одном из этих состояний измерение проекции спина на ось z дает с достоверностью число $+\hbar/2$, в другом с достоверностью получается $-\hbar/2$.

Эти состояния можно описать двумя матрицами-столбцами:

$$\varphi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{«спин вверх»} \quad (\text{I-16})$$

$$\varphi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{«спин вниз»} \quad (\text{I-17})$$

которые называются функциями состояний.

Во всех других состояниях спина измерение проекции его на ось z дает с определенными вероятностями p_1 и p_2 одно из собственных значений, причем в процессе измерения спин переводится в соответствующее собственное состояние. Поэтому в соответствии с 4-м постулатом любое другое состояние можно описать функцией вида

$$\psi = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (\text{I-18})$$

причем

$$p_1 = |c_1|^2 \quad p_2 = |c_2|^2$$

и

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

Если операторы I_x , I_y и I_z , выражающие три соответствующие проекции спина, представить матрицами, а действие их на функции состояния матричным умножением, то эти матрицы будут иметь по два столбца [иначе их нельзя будет умножать на функции $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$, что требуется 3-м постулатом] и по две строки [иначе при таком перемножении нельзя будет получить функции типа $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$, состоящие из двух строк].

Таким образом, эти матрицы должны иметь вид

$$I_x = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{pmatrix} \quad I_y = \begin{pmatrix} y_{11} & y_{12} \\ y_{21} & y_{22} \end{pmatrix} \quad I_z = \begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} \\ z_{21} & z_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{I-19})$$

Числа, образующие матрицу I_z , легко найти. На основании 3-го постулата матрица I_z и функции ψ_1 и ψ_2 должны удовлетворять соотношениям

$$\begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} \\ z_{21} & z_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = +\frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} \\ z_{21} & z_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Раскрывая матричные произведения и приравнявая соответствующие элементы матриц в правых и левых частях равенств, найдем:

$$z_{12} = z_{21} = 0$$

$$z_{11} = \frac{1}{2}\hbar$$

$$z_{22} = -\frac{1}{2}\hbar$$

Таким образом, оператор I_z представляет собой диагональную матрицу, на диагонали которой расположены собственные значения z -проекции спина:

$$I_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{I-20})$$

Для нахождения чисел, образующих матрицы I_x и I_y , рассмотрим проекцию J_n спина на произвольное направление в пространстве, определяемое углами α , β и γ по отношению к осям x , y и z .

В соответствии с классическим соотношением между этой проекцией и проекциями спина на оси координат

$$J_n = J_x \cos \alpha + J_y \cos \beta + J_z \cos \gamma$$

и на основании 2-го постулата нужно считать, что между операторами проекций существует аналогичное соотношение:

$$I_n = I_x \cos \alpha + I_y \cos \beta + I_z \cos \gamma$$

Возможные значения проекций J_n в состояниях спина, собственных по отношению к выбранному направлению, должны быть по-прежнему равны $\pm \hbar/2$, а собственные функции будут иметь вид $\psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$ и должны удовлетворять уравнению

$$I_n \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \pm \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \pm a \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (\text{I-21})$$

Подставляя в выражение для I_n матрицы I_x и I_y из (I-19) и матрицу I_z из (I-20), раскрывая матричное произведение в левой части (I-21) и приравнявая соответствующие элементы в правой и левой частях, получим систему однородных линейных уравнений для нахождения чисел c_1 и c_2 :

$$\left. \begin{aligned} (x_{11} \cos \alpha + y_{11} \cos \beta + a \cos \gamma \mp a) c_1 + (x_{12} \cos \alpha + y_{12} \cos \beta) c_2 &= 0 \\ (x_{21} \cos \alpha + y_{21} \cos \beta) c_1 + (x_{22} \cos \alpha + y_{22} \cos \beta - a \cos \gamma \mp a) c_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-22})$$

Эта система имеет решение, если ее определитель равен нулю. Для того чтобы решение существовало для любого выбора направления проекции J_n , нужно, чтобы определитель обращался в нуль при любых значениях углов α , β и γ , удовлетворяющих соотношению $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$.

Анализ этой системы удобно вести, положив углы α , β и γ поочередно равными $\pi/2$ и находя для каждого случая условия разрешимости системы (I-22). Например, при $\beta=\pi/2$ ($\cos \beta=0$; $\cos \alpha=\sin \gamma$) условие разрешимости будет иметь вид

$$(x_{11}x_{22}-x_{12}x_{21}+a^2)\sin^2 \gamma + a(x_{22}-x_{11})\frac{1}{2}\sin 2\gamma \mp a(x_{11}+x_{22})\sin \gamma = 0$$

Так как это равенство должно соблюдаться при любых значениях угла γ , должно быть:

$$x_{11}x_{22}-x_{12}x_{21}+a^2=0$$

$$x_{22}-x_{11}=0$$

$$x_{22}+x_{11}=0$$

Аналогичные соотношения получаются для элементов матрицы I_y при рассмотрении условий разрешимости системы (I-22) для $\alpha=\pi/2$.

Из этих соотношений найдем:

$$\left. \begin{aligned} x_{11}=x_{22}=y_{11}=y_{22}=0 \\ x_{12}x_{21}=y_{12}y_{21}=a^2 \end{aligned} \right\} \quad (I-23)$$

Для $\gamma=\pi/2$, учитывая (I-23), получим из соотношений (I-22) следующую систему уравнений для чисел c_1 и c_2 :

$$\left. \begin{aligned} (x_{12}\cos \alpha + y_{12}\sin \alpha)c_2 = \pm ac_1 \\ (x_{21}\cos \alpha + y_{21}\sin \alpha)c_1 = \pm ac_2 \end{aligned} \right\} \quad (I-24)$$

В этом случае собственные состояния спина соответствуют направлениям, перпендикулярным оси z .

Поэтому можно допустить, что при измерениях проекции спина на ось z в этих состояниях должны получаться числа $\pm \hbar/2$ с равными вероятностями, т. е. $|c_1|^2 = |c_2|^2$.

Поэтому будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} (x_{12}\cos \alpha + y_{12}\sin \alpha)(x_{12}^* \cos \alpha + y_{12}^* \sin \alpha) = a^2 \\ (x_{21}\cos \alpha + y_{21}\sin \alpha)(x_{21}^* \cos \alpha + y_{21}^* \sin \alpha) = a^2 \end{aligned} \right\} \quad (I-25)$$

Эти равенства должны соблюдаться при любых значениях угла α , следовательно:

$$\left. \begin{aligned} |x_{12}|^2 = |x_{21}|^2 = |y_{12}|^2 = |y_{21}|^2 = a^2 \\ x_{12}y_{12}^* + x_{12}^*y_{12} = 0 \\ y_{21}x_{21}^* + x_{21}y_{21}^* = 0 \end{aligned} \right\} \quad (I-26)$$

Из соотношений (I-23) и (I-26) видно, что отличные от нуля элементы матрицы I_x и I_y должны быть, вообще говоря, комплексными числами с модулем $a=\hbar/2$. Кроме того, числа x_{12} и x_{21} , а также y_{12} и y_{21} должны быть попарно комплексно-сопряженными. Поэтому можно положить

$$x_{12}=ae^{j\varphi}$$

$$y_{12}=ae^{j\psi}$$

$$x_{21}=ae^{-j\varphi}$$

$$y_{21}=ae^{-j\psi}$$

Дополнительно из системы уравнений (I-26) получим:

$$\cos(\varphi-\psi)=0 \quad \varphi-\psi=\pm \frac{\pi}{2}$$

Таким образом, матрицы I_x и I_y будут иметь вид

$$I_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & e^{j\varphi} \\ e^{-j\varphi} & 0 \end{pmatrix} \quad I_y = \pm \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -je^{j\varphi} \\ je^{-j\varphi} & 0 \end{pmatrix}$$

Фазовый угол φ в этих соотношениях произволен. Физически это означает, что выбор направления оси x в плоскости, перпендикулярной к оси z , безразличен. Поэтому можно положить $\varphi=0$.

Что касается знаков при выражении для I_y , то можно показать, что знак плюс следует выбрать для правой системы координат, т. е. для системы, в которой движение от оси x к оси y происходит против часовой стрелки, если смотреть из положительного направления оси z . Знак минус следует брать для левой системы координат.

На основании приведенных выше вычислений можем записать:

$$I_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad I_y = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \quad (I-27)$$

Пользуясь матрицами I_x , I_y и I_z , можно определить матрицу I^2 квадрата длины спина:

$$I^2 = I_x^2 + I_y^2 + I_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (I-28)$$

Нетрудно проверить, что обе функции φ_1 и φ_2 являются собственными функциями оператора I^2 и соответствуют его единственному собственному значению, равному $3\hbar^2/4$.

То обстоятельство, что операторы I_z и I^2 имеют общие собственные функции, означает, что z -проекция и квадрат

полной длины спина могут быть измерены одновременно, ибо определенные результаты измерений получаются только для собственных состояний динамической переменной.

В общем случае два оператора A и B имеют общие собственные функции (а следовательно, соответствующие им динамические переменные могут быть измерены одновременно), когда произведение операторов коммутативно, т. е. если $AB = BA$.

Легко видеть, что оператор I^2 коммутирует с любым оператором проекций, но ни одна пара проекций не коммутирует между собой, образуя соотношения:

$$\left. \begin{aligned} I_x I_y - I_y I_x &= j\hbar I_z \\ I_y I_z - I_z I_y &= j\hbar I_x \\ I_z I_x - I_x I_z &= j\hbar I_y \end{aligned} \right\} \quad (1-29)$$

называемые правилами перестановки.

Введенный математический аппарат вместе с физическими постулатами позволяет полностью описать наблюдаемое поведение спина; дискретность значений его проекции на выбранное направление, величина модуля спина и невозможность одновременного измерения длины и направления спина автоматически вытекают из приведенных соотношений.

Этот математический аппарат может быть обобщен для спина с произвольным спиновым числом I . В этом случае собственные функции оператора I_z могут быть представлены в виде матриц-столбцов с числом строк, равным $2I + 1$, в которых все элементы равны нулю за исключением одного, равного единице:

$$\varphi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \varphi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \dots; \quad \varphi_{2I+1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1-30)$$

Оператор I_z является диагональной квадратной матрицей, на диагонали которой расположены собственные значения z -проекции спина: $I\hbar; (I-1)\hbar; \dots; -I\hbar$. Операторы остальных проекций являются также квадратными матрицами. Перестановочные соотношения (1-29) остаются справедливыми для любого значения I .

2

ПОВЕДЕНИЕ ИЗОЛИРОВАННОГО

АТОМНОГО ЯДРА В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Если атомное ядро с отличным от нуля магнитным моментом поместить во внешнее магнитное поле H_0 , направленное, например, вдоль оси z , то, согласно классической электродинамике, потенциальная энергия ядра изменится на величину

$$E = -\vec{\mu} \vec{H} = -\gamma J_z H_0 \quad (1-31)$$

При этом мы предполагаем, что атомное ядро является изолированным, т. е. взаимодействием его с другими ядрами можно пренебречь.

В соответствии со 2-м постулатом оператор энергии спина будет иметь вид

$$\mathcal{H} = -\gamma H_0 I_z \quad (1-32)$$

Для нахождения собственных значений E_m оператора энергии нужно (3-й постулат) решить уравнение

$$\mathcal{H}\varphi_m = E_m\varphi_m$$

Действуя оператором \mathcal{H} на собственные функции (1-30) оператора I_z , найдем, что эти функции являются также и собственными функциями оператора энергии и что собственные его значения равны

$$E_m = m\hbar\gamma H_0 \quad (1-33)$$

где

$$m = I; \quad I-1; \quad \dots; \quad -I$$

Собственные значения энергии называются энергетическими уровнями. Уровни энергии эквидистантны; расстояние между парой соседних уровней зависит только от величины внешнего поля и от гиромагнитного отношения и составляет

$$\Delta E = \hbar\gamma H_0$$

Число уровней равно $2I + 1$.

В результате измерения энергии ядра должно получиться одно из собственных ее значений. Однако возникает вопрос:

пребывает ли ядро на каком-либо определенном уровне энергии или состояние его изменяется?

Согласно упоминавшемуся выше постулату квантовой механики, изменение состояния микросистемы со временем описывается временным уравнением Шредингера:

$$\mathcal{H}\psi = j\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (\text{I-34})$$

где \mathcal{H} — оператор энергии;

ψ — функция состояния системы.

Для рассматриваемой задачи оператор \mathcal{H} дается выражением (I-32), а функция ψ подлежит определению.

Ради простоты положим, что спин ядра равен $1/2$. В этом случае

$$I_z = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Предполагаем, что состояние ядра может изменяться, поэтому функция состояния должна иметь вид

$$\psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (\text{I-35})$$

где c_1 и c_2 — функции времени.

Таким образом, имеем:

$$-\frac{1}{2} \hbar \gamma H_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = j\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \end{pmatrix} \quad (\text{I-36})$$

Здесь точки над c_1 и c_2 означают дифференцирование по времени.

Раскрывая матричное произведение и приравнявая элементы матриц в правой и левой частях уравнения (I-36), получим два дифференциальных уравнения:

$$\gamma H_0 c_1 = -2j\dot{c}_1$$

$$\gamma H_0 c_2 = 2j\dot{c}_2$$

решения которых имеют вид

$$\begin{aligned} c_1 &= a e^{j\gamma H_0 t/2} \\ c_2 &= b e^{-j\gamma H_0 t/2} \end{aligned} \quad (\text{I-37})$$

Для того чтобы решение задачи было физически определенным, нужно допустить, что энергия ядра в некоторый момент

времени, например в начальный, известна. Если в начальный момент ($t = 0$) ядро находилось на нижнем уровне, то в (I-37) необходимо положить $b = 0$, в связи с чем вероятность обнаружить его на верхнем уровне тождественно равна нулю ($|c_2|^2 = 0$) в любой из последующих моментов времени.

Таким образом, поведение свободного атомного ядра в магнитном поле $H_z = H_0$ в зависимости от начальных условий описывается одной из функций

$$\psi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{j\gamma H_0 t/2} \quad \text{или} \quad \psi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-j\gamma H_0 t/2}$$

и хотя эти функции зависят от времени, энергия ядра постоянна и равна одному из собственных значений.

Какие же силы могут изменить энергию ядра и вызвать переход его с одного энергетического уровня на другой?

Поскольку можно поставить вопрос о воздействии этих внешних сил на магнитный момент ядра, следует ожидать, что такими силами должны быть внешние магнитные поля.

Далее, если совершится переход ядра с одного уровня на соседний, то ядро либо излучит, либо поглотит квант энергии, равный разности энергий соседних уровней:

$$\Delta E = \hbar \omega = \gamma \hbar H_0$$

Поэтому следует предположить, что возбуждающие переходы магнитные поля должны быть переменными и что частота их должна быть равна или близка к частоте

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (\text{I-38})$$

Наконец, согласно некоторым физическим соображениям, вектор возбуждающего переходы поля должен иметь компоненту, перпендикулярную к направлению H_0 .

Самым простым видом поля, удовлетворяющего этим условиям, является поле, вектор которого вращается с угловой частотой ω в плоскости x, y так, что проекции его на оси координат меняются по закону

$$\begin{aligned} H_x &= H_1 \cos \omega t \\ H_y &= -H_1 \sin \omega t \end{aligned} \quad (\text{I-39})$$

Знак минус в выражении для H_y означает, что вектор H_1 вращается по часовой стрелке, если смотреть на плоскость x, y сверху.

Пусть теперь, кроме постоянного поля $H_z = H_0$, на атомное ядро действует еще и это вращающееся поле. Потенциальная энергия ядра в суммарном поле равна

$$E = -\vec{\mu} \vec{H} = -\gamma (J_x H_x + J_y H_y + J_z H_z) \quad (\text{I-40})$$

и, следовательно, оператор энергии выражается через операторы проекций спина в виде

$$\mathcal{H} = -\gamma (I_x H_x + I_y H_y + I_z H_0) \quad (\text{I-41})$$

Подставляя в это соотношение выражения для матриц проекций спина, произведя суммирование матриц и учитывая, что

$$\begin{aligned} H_x - jH_y &= H_1 e^{j\omega t} \\ H_x + jH_y &= H_1 e^{-j\omega t} \end{aligned}$$

получим матричное представление оператора энергии для ядра со спиновым числом $1/2$:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \gamma h \begin{pmatrix} H_0 & H_1 e^{j\omega t} \\ H_1 e^{-j\omega t} & -H_0 \end{pmatrix} \quad (\text{I-42})$$

Собственные значения α_i и собственные функции ψ_i этого оператора по-прежнему должны быть определены из уравнения

$$\mathcal{H} \psi_i = \alpha_i \psi_i$$

решая которое получим:

$$\alpha_{1,2} = \mp \frac{1}{2} \hbar \gamma \sqrt{H_0^2 + H_1^2} \quad (\text{I-43})$$

$$\psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+x^2}} \begin{pmatrix} \sqrt{\sqrt{1+x^2} \pm 1} & e^{j\omega t/2} \\ \sqrt{\sqrt{1+x^2} \mp 1} & e^{-j\omega t/2} \end{pmatrix}$$

где

$$x = \frac{H_1}{H_0}$$

Решение этого уравнения лишь показывает, что в результате измерения энергии спина в момент t должно получиться либо число α_1 , либо число α_2 и что состояние спина непосредственно в момент измерения и в зависимости от его результата будет описываться соответственно функцией ψ_1 или функцией ψ_2 . Поведение же спина во времени, т. е. вероятности возможных результатов измерения и их временная зависимость, определится в соответствии с 4-м и 5-м постулатами, коэффи-

циентами разложения по функциям ψ_1 и ψ_2 функции ψ , удовлетворяющей уравнению Шредингера

$$\mathcal{H} \psi = j\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (\text{I-44})$$

с оператором энергии (I-42).

Решение уравнения (I-44) может быть значительно упрощено, если ограничиться рассмотрением слабого возмущения, т. е. если допустить, что $H_1 \ll H_0$. Именно такой случай и представляет наибольший практический интерес.

Нетрудно видеть, что при сделанном допущении точные собственные функции (I-43) оператора энергии могут быть приближенно заменены функциями

$$\psi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{j\omega t/2} \quad \psi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-j\omega t/2}$$

а искомая функция ψ , описывающая поведение спина, будет иметь вид

$$\psi = c_1(t) \psi_1 + c_2(t) \psi_2 \quad (\text{I-45})$$

Подставляя (I-45) и (I-42) в уравнение (I-44), получим два дифференциальных уравнения относительно переменных c_1 и c_2 :

$$(\omega_0 - \omega) c_1 + \omega_1 c_2 = -2j\dot{c}_1$$

$$\omega_1 c_1 - (\omega_0 - \omega) c_2 = -2j\dot{c}_2$$

решения которых имеют вид

$$c_1(t) = a \cos at + b \sin at$$

$$c_2(t) = \frac{2\alpha}{\omega_1} [(a\delta - jb) \cos at + (b\delta + ja) \sin at] \quad (\text{I-46})$$

где

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad \omega_1 = \gamma H_1 \quad \alpha = \frac{1}{2} \sqrt{\omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2}$$

$$\delta = \frac{\omega - \omega_0}{\sqrt{\omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2}}$$

а постоянные интегрирования a и b должны быть определены из начальных условий.

Предположим, что в начальный момент ($t = 0$) ядро находилось на верхнем уровне, т. е.

$$|c_1(0)|^2 = |a|^2 = 0$$

$$|c_2(0)|^2 = \frac{4\alpha}{\omega_1^2} (a\delta - jb)(a^*\delta + jb^*) = 1$$

Тогда вероятность обнаружить ядро на нижнем уровне в момент времени t выражается соотношением:

$$P(t) = |c_1(t)|^2 = \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2} \sin^2 \frac{t}{2} \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \quad (I-47)$$

Очевидно, что вероятность найти ядро по-прежнему на верхнем уровне в этот момент равна $1 - P(t)$. Точно такое же выражение, как (I-47), получается для вероятности обнаружить ядро в момент t на верхнем уровне, если в начальный момент оно находилось на нижнем. Вероятность $P(t)$ мы будем называть вероятностью перехода.

Формула (I-47) справедлива для любого момента времени, если от начала отсчета и до этого момента не производилось измерения энергии ядра, и оно было предоставлено воздействию только полей H_0 и H_1 . Наложение возмущающего поля H_1 нельзя рассматривать как способ измерения энергии ядра, так как мы предположили амплитуду и частоту этого поля постоянными и не зависящими от того, что происходит с ядром.

Если в произвольный момент произведено измерение энергии ядра и оно обнаружено на том или ином уровне, то дальнейшее поведение вероятности перехода зависит от результата измерения и определяется тем же соотношением (I-47) при условии, что момент измерения считается начальным.

Полученные результаты позволяют следующим образом описать характер изменения энергии ядра при одновременном действии полей H_0 и H_1 .

В моменты времени

$$t_k = \frac{2k\pi}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}} \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

ядро с достоверностью находится на исходном энергетическом уровне. В промежуточные моменты состояние ядра меняется непрерывно, что вовсе не означает непрерывного изменения его энер-

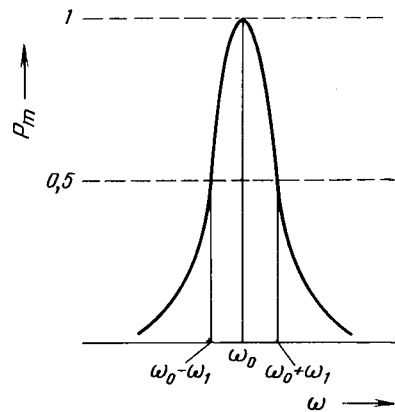


Рис. 1.
Зависимость амплитуды вероятности P_m от расстройки поля $\Delta\omega$.

гии. Наоборот, в эти моменты энергия ядра равна либо $+\frac{1}{2}\gamma H_0\hbar$, либо $-\frac{1}{2}\gamma H_0\hbar$, т. е. ядро скачкообразно и случайным образом переходит с одного энергетического уровня на другой. На основании уравнения (I-47) можно лишь утверждать, что между моментами t_k ядро совершает одинаковое число переходов вверх и вниз, в результате чего в моменты t_k всегда оказывается на одном и том же уровне.

Переход ядра с нижнего уровня на верхний сопровождается поглощением ядром кванта $\gamma H_0\hbar$ энергии, поставляемой возбуждающим полем H_1 . При обратном переходе ядро испускает этот квант.

В моменты времени

$$t_m = \frac{(2m+1)\pi}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}} \quad (m = 0, 1, 2, \dots)$$

вероятность перехода максимальна и тем ближе к единице, чем ближе частота возбуждающего поля к величине $\omega_0 = \gamma H_0$. Зависимость амплитуды вероятности перехода от разности $(\omega - \omega_0)$, называемой «расстройкой поля», показана на рис. 1.

При $\omega = \gamma H_0$ максимальное значение вероятности перехода в точности равно единице в моменты

$$t_m = (2m+1)\pi/\omega_1$$

т. е. ядро с достоверностью осциллирует между двумя энергетическими уровнями со средней частотой, зависящей только от амплитуды возбуждающего поля. Это явление и носит название ядерного магнитного резонанса. Как бы ни была мала амплитуда возбуждающего поля, оно вызывает достоверные переходы ядра между энергетическими уровнями, если только его частота равна резонансной ($\omega = \omega_0$).

В заключение заметим, что при малых значениях вероятности перехода $P(t)$ формула (I-47) перестанет быть справедливой, что обусловлено допущениями, сделанными выше при выводе этой формулы. В частности, при $\omega = 0$, т. е. когда вектор H_1 неподвижен, формула (I-47) дает отличные от нуля и зависящие от времени вероятности перехода, что противоречит, конечно, истинному поведению ядра в постоянном поле. Однако ошибка, как легко видеть, будет порядка $\left(\frac{\omega_1}{\omega_0}\right)^2$ и ею свободно можно пренебречь во всех областях, где вероятность перехода существенно отлична от нуля.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В РЕАЛЬНОМ ВЕЩЕСТВЕ

Описанная в предыдущем параграфе теория ядерного резонанса является идеализированной. В действительности атомные ядра никогда не бывают изолированными, а, участвуя вместе с атомами и молекулами в тепловом движении, взаимодействуют своими магнитными моментами друг с другом и с иными носителями магнитных моментов внутри вещества (атомные ядра другого типа, электронные оболочки атомов, парамагнитные ионы и т. п.).

В результате этого на любое атомное ядро действуют внутренние постоянные и переменные магнитные поля. Физическая картина поведения реальных ядер в условиях резонанса осложняется еще и тем, что вследствие взаимодействия группы таких ядер могут образовывать сложные магнитные системы с резонансными частотами, отличающимися от резонансных частот отдельных ядер. Кроме того, в результате взаимодействия энергия ядерных моментов может передаваться тепловому движению частиц вещества и перераспределяться между ядрами.

В первом приближении взаимодействие атомных ядер в условиях ЯМР может быть заменено действием на них некоторых дополнительных постоянных и переменных магнитных полей, носящих тот же характер, что и внутренние поля. Взаимодействие, приводящее к образованию сложных магнитных систем, и особенности энергетического обмена между системой ядер и тепловым движением будут рассмотрены и учтены ниже в соответствующих разделах.

Как уже было сказано, источниками внутренних магнитных полей могут быть любые носители магнитных моментов. Некоторые из магнитных моментов оказываются неподвижными относительно данного ядра и создают в точке его расположения постоянное магнитное поле $H_{\text{лок}}$, которое, накладываясь на внешнее поле H_0 , изменяет частоту резонанса данного ядра. Внутренние магнитные поля неодинаковы для различных ядер спин-системы. Распределение внутреннего постоянного магнитного поля по ядрам системы удобно определить с помощью некоторой функции $g(\omega_x)$ такой, что величина $g(\omega_x) d\omega_x$

выражает долю ядер, для которых при внешнем поле H_0 частота ω_x будет резонансной. Очевидно, что при этом

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_x) d\omega_x = 1 \quad (\text{I-48})$$

Другие носители магнитных моментов, участвуя вместе с атомами и молекулами в тепловом движении, создают в точке расположения рассматриваемого ядра переменные магнитные поля с весьма широким спектром частот. Эти случайные переменные поля в некоторые моменты времени могут иметь компоненты нужной частоты и поляризации и могут, следовательно, изменять состояния ядер спин-системы.

Тепловое движение частиц носит случайный характер. Поэтому вектор внутреннего переменного поля, действующего на рассматриваемое ядро, будет случайной функцией времени. Рассматривая его проекцию, например, на ось x , можно представить ее состоящей из суммы периодических компонент с произвольно близкими частотами, однако амплитуды и фазы этих частот будут случайными функциями времени.

Для многих случайных процессов, называемых стационарными, оказывается, что средние значения квадратов амплитуд этих составляющих постоянны и зависят только от частоты составляющей. Стационарный случайный процесс можно поэтому описать с помощью функции $I(\omega)$ такой, что величина $I(\omega)d\omega$ выражает среднее значение квадрата амплитуды периодической составляющей, имеющей частоту ω . Эта функция называется *энергетическим спектром* процесса.

С энергетическим спектром случайного процесса связана другая его характеристика, называемая функцией корреляции процесса и представляющая собой среднее значение произведения пар значений случайной переменной, описывающей процесс, сдвинутых по времени на величину τ :

$$\varphi(\tau) = \overline{f^*(t) f(t+\tau)} \quad (\text{I-49})$$

где черта означает усреднение по времени t .

Энергетический спектр $I(\omega)$ математически определяется через функцию корреляции $\varphi(\tau)$ с помощью соотношения

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\tau) e^{-j\omega\tau} d\tau \quad (\text{I-50})$$

вытекающего из теории Фурье. С помощью обратного преобразования Фурье функцию корреляции можно выразить через энергетический спектр:

$$\varphi(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) e^{j\omega\tau} d\omega$$

Функции распределения внутренних постоянных и переменных магнитных полей $g(\omega_x)$ и $I(\omega)$ как раз и являются той полезной информацией, которую можно получить, наблюдая явление ЯМР, поскольку эти функции связаны с внутримолекулярной структурой вещества и внутренним движением в нем.

Согласно статистической теории, поведение системы спинов со спиновым числом $1/2$ можно характеризовать вероятностями P и Q заселения нижнего и верхнего энергетических уровней, в общем случае являющимися функциями времени. Так как состояние каждого спина системы описывается функцией

$$\psi_i = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \end{pmatrix}$$

то вероятности P и Q представляют собой усредненные по всему ансамблю спинов квадраты модулей чисел, образующих эту матрицу:

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |c_{1i}|^2 = \langle |c_{1i}|^2 \rangle \\ Q &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |c_{2i}|^2 = \langle |c_{2i}|^2 \rangle \end{aligned} \quad (I-51)$$

причем $P + Q = 1$.

Для описания переходов между энергетическими уровнями целесообразно ввести понятие об условных вероятностях перехода в единицу времени с нижнего уровня на верхний w_{12} и с верхнего на нижний w_{21} . Эти вероятности определяются таким образом, что если N_1 и N_2 суть населенности соответственно нижнего и верхнего уровней в момент t , то произведение

$$N_1 w_{12} dt$$

$$N_2 w_{21} dt$$

выражают число спинов, перешедших за время dt с нижнего уровня на верхний и с верхнего уровня на нижний. Очевидно, что разность этих произведений выражает увеличение числа спинов на нижнем уровне за время dt :

$$dN_1 = (N_2 w_{21} - N_1 w_{12}) dt$$

или, в терминах вероятностей P и Q , учитывая, что $N_1 + N_2 = N$:

$$\frac{dP}{dt} = Q w_{21} - P w_{12} \quad (I-52)$$

Описание поведения системы с помощью условных вероятностей w_{12} и w_{21} носит более глубокий характер, нежели описание ее только с помощью величин P и Q . Знание вероятностей w_{12} и w_{21} дает возможность проинтегрировать уравнения (I-52) и найти зависимость вероятностей заселения уровней от времени. Однако по данным P и Q еще нельзя, вообще говоря, найти w_{12} и w_{21} .

Значительный физический интерес представляют собой такие механизмы переходов, при которых условные вероятности являются постоянными числами, т. е. не зависят от времени. При этом уравнение (I-52) легко интегрируется и дает экспоненциальную зависимость вероятностей заселения уровней от времени:

$$P(t) - Q(t) = \frac{w_{21} - w_{12}}{w_{21} + w_{12}} + \left[P(0) - Q(0) - \frac{w_{21} - w_{12}}{w_{21} + w_{12}} \right] e^{-(w_{21} + w_{12})t} \quad (I-53)$$

Системы, описываемые независимыми от времени условными вероятностями переходов, стремятся к равновесному состоянию, характеризуемому преобладанием населенности одного из уровней:

$$P(\infty) - Q(\infty) = \frac{w_{21} - w_{12}}{w_{21} + w_{12}} \quad (I-54)$$

Величина $1/(w_{21} + w_{12})$, имеющая размерность времени и определяющая скорость установления равновесного состояния, получила название времени релаксации (T_1).

Итак, мы будем рассматривать систему, состоящую из одинаковых спинов ($I = 1/2$), находящуюся в постоянном поле H_0 и возмущаемую полем H_1 , вращающимся в плоскости x, y с угловой скоростью ω . Для учета взаимодействия между спинами допустим, что кроме этих полей на спины системы действует неодинаковое для различных спинов внутреннее постоянное поле, направленное вдоль оси z и задаваемое функцией распределения $g(\omega_x)$, а также внутренние переменные поля $h_x(t)$; $h_y(t)$ и $h_z(t)$, носящие стохастический характер. Составляющие внутреннего постоянного поля, лежащие в плоскости x, y , не будут рассматриваться, поскольку эти составляющие при условии их достаточной малости лишь несущественным образом влияют на поведение спинов.

Оператор энергии, написанный для i -го спина системы, будет иметь вид

$$\mathcal{H}_i = -\frac{1}{2} \gamma \hbar \begin{pmatrix} H_z & H_x - jH_y \\ H_x + jH_y & -H_z \end{pmatrix}$$

а состояние этого спина описывается функцией ψ_i , удовлетворяющей уравнению Шредингера:

$$\mathcal{H}_i \psi_i = j \hbar \frac{\partial \psi_i}{\partial t}$$

Будем искать функцию ψ_i в виде

$$\psi_i = \begin{pmatrix} a_i e^{j\omega_0 t/2} \\ b_i e^{-j\omega_0 t/2} \end{pmatrix}$$

Тогда для величин a_i и b_i получим два дифференциальных уравнения:

$$\left. \begin{aligned} \dot{a}_i(t) &= \frac{j}{2} \gamma (H_z - H_0) a_i(t) + \frac{j}{2} \gamma H_n b_i(t) e^{-j\omega_0 t} \\ \dot{b}_i(t) &= -\frac{j}{2} \gamma (H_z - H_0) b_i(t) + \frac{j}{2} \gamma H_n^* a_i(t) e^{j\omega_0 t} \end{aligned} \right\} \quad (I-55)$$

где

$$H_n = H_x - jH_y; \quad \omega_0 = \gamma H_0$$

Эти дифференциальные уравнения полностью эквивалентны исходному операторному уравнению Шредингера.

Квадраты модулей чисел a_i и b_i , являющихся функциями t , выражают вероятности обнаружить i -й спин соответственно на нижнем или на верхнем энергетическом уровне, и поскольку именно эти вероятности представляют физический интерес, желательно найти уравнения, содержащие непосредственно величины $a_i a_i^*$ и $b_i b_i^*$.

Замечая, что

$$\frac{d}{dt} (aa^*) = \dot{a}a^* + a\dot{a}^*; \quad \frac{d}{dt} (ab^*) = \dot{a}b^* + a\dot{b}^*$$

и используя уравнения (I-55), получим:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (a_i a_i^* - b_i b_i^*) &= j\gamma H_n e^{-j\omega_0 t} a_i^* b_i - j\gamma H_n^* e^{j\omega_0 t} a_i b_i^* \\ \frac{d(a_i b_i^*)}{dt} &= j\gamma (H_z - H_0) a_i b_i^* - \frac{j}{2} \gamma H_n e^{-j\omega_0 t} (a_i a_i^* - b_i b_i^*) \end{aligned} \quad (I-56)$$

Усреднение этих уравнений по всем спином рассматриваемой системы и представляет собой задачу нашего анализа ^а.

^а Совокупность парных произведений, входящих в эти уравнения, можно представить в виде матрицы

$$\sigma_i = \begin{pmatrix} a_i a_i^* & a_i b_i^* \\ a_i^* b_i & b_i b_i^* \end{pmatrix}$$

Среднее по всем спином значение этой матрицы

$$\sigma = \langle \sigma_i \rangle$$

называют матрицей плотности рассматриваемой системы. Диагональные элементы этой матрицы представляют собой вероятности заселения энергетических уровней. Смысл недиагональных элементов будет выяснен ниже. Пользуясь матрицей плотности, можно было бы записать дальнейшие уравнения в матричной форме. Однако в целях сохранения физической ясности мы откажемся от этого.

При усреднении уравнений (I-56) предположим сначала, что внутренние постоянные поля отсутствуют, т. е. $H_z = H_0 + h_z(t)$. Введем обозначения:

$$\begin{aligned} a_i a_i^* - b_i b_i^* &= z_i & \langle z_i \rangle &= z \\ a_i b_i^* &= q_i & \langle q_i \rangle &= q \\ \omega_0 - \omega &= \Delta\omega & \gamma H_1 &= \omega_1 \\ h_x(t) + jh_y(t) &= h(t) \end{aligned}$$

С учетом этих обозначений перепишем уравнения (I-56) в виде

$$\begin{aligned} \frac{dz_i}{dt} - j\omega_1 (q_i^* e^{-j\Delta\omega t} - q_i e^{j\Delta\omega t}) &= j\gamma [h^*(t) e^{-j\omega_0 t} q_i^* - h(t) e^{j\omega_0 t} q_i] \\ \frac{dq_i}{dt} + \frac{j}{2} \omega_1 e^{-j\Delta\omega t} z_i &= j\gamma h_z(t) q_i - \frac{j}{2} \gamma h^*(t) e^{-j\omega_0 t} z_i \end{aligned} \quad (I-57)$$

Левые части этих уравнений можно усреднить непосредственно, поскольку множителями при q_i , z_i и их производных являются величины, одинаковые для всех спинов. Для приближенного усреднения правых частей воспользуемся следующим приемом. Интегрируя второе из уравнений (I-57), можно записать:

$$\begin{aligned} q_i(t) &= q_i(0) - \frac{j}{2} \omega_1 \int_0^t e^{-j\Delta\omega x} z_i(x) dx + \\ &+ j\gamma \int_0^t h_z(x) q_i(x) dx - \frac{j}{2} \gamma \int_0^t h^*(x) e^{-j\omega_0 x} z_i(x) dx \end{aligned} \quad (I-58)$$

Усредняя первое из уравнений (I-57), заменим в правой его части множители q_i и q_i^* выражением (I-58) и комплексно-сопряженным с ним. При усреднении будем считать, что средние значения случайных полей $h_z(t)$ и $h(t)$ равны нулю и что корреляцией между ними можно пренебречь, т. е. в произведениях усреднить их независимо друг от друга. Кроме этого, допустим, что можно пренебречь корреляцией между случайной величиной $h(t)$ и значениями переменных $q_i(x)$ и $z_i(x)$ в предыдущие моменты времени, т. е. при $x < t$.

При этих допущениях, усредняя первое из уравнений (I-57), получаем:

$$\frac{dz}{dt} - j\omega_1 (q^* e^{-j\Delta\omega t} - q e^{j\Delta\omega t}) = -\frac{\gamma^2}{2} \int_{-t}^t \langle h^*(t) h(x) \rangle z(x) e^{-j\omega_0(x-t)} dx \quad (I-59)$$

Подобным же образом, интегрируя первое из уравнений (I-57) и заменяя полученным выражением для z_i соответствующий множитель в правой части второго уравнения, а также заменяя в этой части множитель q_i выражением (I-58), получим после усреднения:

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} + \frac{j}{2} \omega_1 e^{-j\Delta\omega t} z = & -\gamma^2 \int_0^t \langle h_z(t) h_z(x) \rangle q(x) dx - \\ & - \frac{1}{2} \gamma^2 \int_0^t \langle h(t) h^*(x) \rangle e^{-j\omega_0(x-t)} q(x) dx + \\ & + \frac{1}{2} \gamma^2 \int_0^t \langle h^*(t) h^*(x) e^{-j\omega_0(t+x)} \rangle q^*(x) dx \quad (I-60) \end{aligned}$$

Заметим сразу, что в этом выражении можно отбросить последний член, ввиду того что в отличие от других он имеет характер быстроменяющейся величины.

Теперь мы будем считать, что рассматриваемый момент t настолько близок к начальному (но не бесконечно близок), что средние значения $z(t)$ и $q(x)$ мало меняются в интервале от 0 до t , в связи с чем их можно заменить значениями $z(t)$ и $q(t)$ и вывести за знаки интегралов.

Далее мы допустим, что в точках расположения различных спинов системы реализуются все виды функций $h(t)$ и $h_z(t)$, т. е. средние значения произведений $h(t) h^*(x)$ и $h_z(t) h_z(x)$ равны соответственно функциям корреляции случайных величин $h(t)$ и $h_z(t)$:

$$\begin{aligned} \langle h(t) h^*(x) \rangle &= \varphi(t-x) \\ \langle h_z(t) h_z^*(x) \rangle &= \varphi_z(t-x) \end{aligned}$$

Наконец, мы допустим, что функции корреляции $\varphi(\tau)$ и $\varphi_z(\tau)$ уменьшаются с изменением τ в интервале от 0 до t настолько, что их вклад в интегралы при дальнейшем увеличении пределов ничтожен, в связи с чем в полученных интегралах можно положить $t = \infty$.

При этих условиях в соответствии с определением (I-50) интеграл, входящий в уравнение (I-59), представляет собой значение энергетического спектра $I(\omega)$ случайного поля $h(t)$ при $\omega = \omega_0$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\tau) e^{-j\omega_0\tau} d\tau = I(\omega_0)$$

Первый интеграл уравнения (I-60) есть, очевидно, половина значения энергетического спектра $I_z(\omega)$ случайного поля $h_z(t)$ при нулевых частотах:

$$\int_0^{\infty} \varphi_z(\tau) d\tau = \frac{1}{2} I_z(0)$$

Наконец, второй интеграл этого уравнения можно представить в виде

$$\int_0^{\infty} \varphi(\tau) e^{-j\omega_0\tau} d\tau = \frac{1}{2} I(\omega_0) - jK(\omega_0)$$

где

$$K(\omega_0) = \int_0^{\infty} \varphi(\tau) \sin \omega_0\tau d\tau$$

Таким образом, усредненные уравнения движения спин-системы примут вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dz}{dt} - j\omega_1 (q^* e^{-j\Delta\omega t} - q e^{j\Delta\omega t}) &= -\frac{\gamma^2}{2} I(\omega_0) z \\ \frac{dq}{dt} + \frac{j}{2} \omega_1 e^{-j\Delta\omega t} z &= -\frac{\gamma^2}{2} I_z(0) q - \frac{\gamma^2}{4} I(\omega_0) q + \frac{j}{2} \gamma^2 K(\omega_0) q \end{aligned} \right\} \quad (I-61)$$

Полученные уравнения имеют тот недостаток, что в них наряду с вещественной переменной $z(t)$ входят комплексные переменные $q(t)$ и $q^*(t)$. Физическое же толкование могут иметь только вещественные числа.

Замечая, что величины

$$\begin{aligned} x &= j(q^* e^{-j\Delta\omega t} - q e^{j\Delta\omega t}) \\ y &= q^* e^{-j\Delta\omega t} + q e^{j\Delta\omega t} \end{aligned} \quad (I-62)$$

суть наверняка вещественные переменные и обозначив

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{\gamma^2}{2} I(\omega_0) \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{\gamma^2}{2} I_z(0) + \frac{\gamma^2}{4} I(\omega_0) \end{aligned} \quad (I-63)$$

получим уравнения движения системы в виде

$$\left. \begin{aligned} \frac{dz}{dt} + \frac{z}{T_1} - \omega_1 x &= 0 \\ \frac{dx}{dt} + \frac{x}{T_2} - [\Delta\omega - \gamma^2 K(\omega_0)] y &= -\omega_1 z \\ \frac{dy}{dt} + \frac{y}{T_2} + [\Delta\omega - \gamma^2 K(\omega_0)] x &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (I-64)$$

Напомним, что переменная z в этих уравнениях представляет собой разность вероятностей заселения нижнего и верхнего уровней $z = P(t) -$

— $Q(t)$. Что касается вспомогательных величин x и y , то физическое их истолкование будет приведено в следующем разделе.

Анализируя систему уравнений (I-64), прежде всего заметим, что члены, содержащие $K(\omega_0)$, малы и, кроме того, всегда могут быть включены в основное поле H_0 , так что в дальнейшем мы их писать не будем.

Далее обратим внимание на то, что при отсутствии возбуждающего поля ($\omega_1 = 0$) изменение вероятностей заселения уровней описывается уравнением

$$\frac{dz}{dt} + \frac{z}{T_1} = 0$$

Это означает, как видно из уравнений (I-53) и (I-63), что стохастические поля вызывают переходы, характеризующиеся одинаковыми вероятностями:

$$w_{12} = w_{21} = \frac{\gamma^2}{4} I(\omega_0) \quad (\text{I-65})$$

и что вследствие этого равновесному состоянию системы должно соответствовать одинаковое заселение уровней.

Этот результат неточен, так как в соответствии с теоремой Больцмана равновесные заселенности двухуровневой системы, взаимодействующей с тепловым резервуаром, находящимся при конечной температуре, должны быть связаны соотношением

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}$$

В нашем случае $E_1 = -\frac{1}{2} \gamma \hbar H_0$; $E_2 = +\frac{1}{2} \gamma \hbar H_0$. В связи с тем что при нормальных условиях ($T = 300^\circ \text{K}$, $H_0 \approx 10^4$) величина $\gamma \hbar H_0$ много меньше kT , отношение равновесных значений населенности должно быть равно

$$\frac{N_1}{N_2} = 1 + \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \quad (\text{I-66})$$

Несоответствие полученных выше результатов с теоремой Больцмана объясняется тем, что в изложенной теории не были учтены особенности энергетического обмена между спин-системой и тепловым движением частиц вещества, находящегося при конечной температуре. Ничто, конечно, не мешает спинам рассматриваемой системы, возбуждаемой случайным полем $h(t)$, отдавать энергию окружающему пространству. Однако если группа спинов системы должна поглотить энергию поля, то энергия резонансных частот этого поля должна в этот момент быть не меньше числа поглощаемых квантов. Ясно, что в системе, в которой благодаря хаотическому движению энергия может случайным образом перераспределяться между частотами спектра, вероятность такого события не равна единице. Поэтому должно быть:

$$w_{12} < w_{21}$$

Мы удовлетворим этому соотношению и условиям теоремы Больцмана, если положим:

$$\begin{aligned} w_{12} &= \left(1 - \frac{\gamma \hbar H_0}{2kT}\right) \frac{\gamma^2}{4} I(\omega_0) \\ w_{21} &= \left(1 + \frac{\gamma \hbar H_0}{2kT}\right) \frac{\gamma^2}{4} I(\omega_0) \end{aligned} \quad (\text{I-67})$$

Так как при $\omega_1 = 0$ первое из уравнений (I-64) должно переходить в уравнение (I-52) при значениях вероятностей w_{12} и w_{21} , даваемых соотношениями (I-67), то для учета особенностей энергетического обмена между спин-системой и тепловым движением в правую часть первого уравнения (I-64) следует добавить постоянный член, равный $w_{21} - w_{12}$. Этот член удобно записать в виде

$$w_{21} - w_{12} = \frac{\gamma \hbar H_0}{2kT} \cdot \frac{\gamma^2}{2} I(\omega_0) = \frac{z_0}{T_1} \quad (\text{I-68})$$

где

$$z_0 = \frac{\gamma \hbar H_0}{2kT}$$

Окончательно уравнения движения системы спинов под действием стохастических полей и возбуждающего вращающегося поля H_1 будут иметь вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{dz}{dt} + \frac{z}{T_1} - \omega_1 x &= \frac{z_0}{T_1} \\ \frac{dx}{dt} + \frac{x}{T_2} - \Delta \omega y &= -\omega_1 z \\ \frac{dy}{dt} + \frac{y}{T_2} + \Delta \omega x &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-69})$$

Рассмотрим теперь равновесное состояние системы при наличии возбуждающего поля H_1 . В равновесном состоянии все производные в уравнениях (I-69) должны обратиться в нуль. Решая получившиеся алгебраические уравнения относительно равновесного значения $z(\infty)$ разности вероятностей заселения уровней, найдем

$$z(\infty) \left[\frac{1}{T_1} + \frac{\omega_1^2 T_2}{1 + (\Delta \omega T_2)^2} \right] = \frac{z_0}{T_1}$$

Учитывая, что

$$\frac{1}{T_1} = w_{12} + w_{21}; \quad \frac{z_0}{T_1} = w_{21} - w_{12}$$

перепишем это соотношение в виде

$$z(\infty) \left[w_{12} + w_{21} + \frac{\omega_1^2 T_2}{1 + (\Delta \omega T_2)^2} \right] = w_{21} - w_{12} \quad (\text{I-70})$$

С другой стороны, как следует из уравнения (I-52), равновесные значения условных вероятностей и вероятностей заселения при любых механизмах перехода должны быть постоянными числами и должны удовлетворять соотношению

$$Q(\infty) w_{21}(\infty) - P(\infty) w_{12}(\infty) = 0$$

или

$$[P(\infty) - Q(\infty)] [w_{21}(\infty) + w_{12}(\infty)] = w_{21}(\infty) - w_{12}(\infty)$$

Сравнивая это выражение с (I-70), мы можем сделать заключение, что при равновесии рассматриваемой системы возмущающее поле H_1 вызывает равновероятные переходы спинов вверх и вниз с условными вероятностями

$$P_{12} = P_{21} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega_1^2 T_2}{1 + (\Delta \omega T_2)^2} \quad (\text{I-71})$$

Мы закончим изложение приближенной теории взаимодействия между спинами учетом внутренних постоянных полей, которые до сих пор считались равными нулю. При этом ограничимся рассмотрением только равновесного состояния спин-системы. Из соотношений (I-67) видно, что наличие внутренних постоянных полей лишь весьма несущественным образом затрагивает вероятности переходов, обусловленные внутренними переменными полями, поскольку эти постоянные поля на несколько порядков меньше внешнего поля H_0 . Что касается переходов под влиянием возбуждающего поля H_1 , то они (I-71) существенно зависят от резонансной частоты. Усредняя вероятности $P_{12} = P_{21}$ по всему распределению $g(\omega_x)$, получим:

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_x) d\omega_x \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega_1^2 T_2}{1 + (\omega_x - \omega)^2 T_2^2} \quad (\text{I-72})$$

Если ширина распределения $g(\omega_x)$ много больше величины $1/T_2$, то этот интеграл легко вычисляется приближенно:

$$P = \frac{\pi}{2} \omega_1^2 g(\omega) \quad (\text{I-73})$$

Следует еще раз подчеркнуть, что это соотношение непригодно для описания переходных процессов в спин-системе; им можно пользоваться только тогда, когда населенности уровней не меняются.

В заключение следует отметить еще одно обстоятельство. Вернемся снова к системе уравнений (I-55) и будем решать ее приближенно, исходя из предположения, что в начальный момент все спины находились на одном уровне, например на верхнем:

$$\left. \begin{aligned} a_i(0) &= 0 \\ |b_i(0)|^2 &= 1 \end{aligned} \right\} \text{ для всех } i$$

Тогда для начального отрезка времени, в течение которого населенность верхнего уровня еще мало изменилась, можно положить:

$$|b_i(t)|^2 \approx 1$$

в силу чего интегрирование первого из уравнений (I-55) с последующим усреднением по спинам системы даст:

$$P(t) = \frac{1}{4} \gamma^2 \int_0^t \int_0^t [H_1^2 e^{j\Delta\omega(x-y)} + \langle h^*(x) h(y) \rangle e^{-j\omega_0(x-y)}] dx dy$$

Производная от этого выражения будет иметь вид

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{4} \omega_1^2 \frac{\sin \Delta\omega t}{\Delta\omega} + \frac{1}{4} \gamma^2 \int_{-t}^t \varphi(\tau) e^{-j\omega_0\tau} d\tau$$

так что по аналогии со сказанным выше, т. е. допуская достаточно быстрое убывание $\varphi(\tau)$, получим для не слишком малых t :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{4} \omega_1^2 \frac{\sin \Delta\omega t}{\Delta\omega} + \frac{1}{4} \gamma^2 I(\omega_0)$$

Усредняя это выражение по внутреннему неоднородному полю, будем иметь:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\pi}{4} \omega_1^2 g(\omega) + \frac{1}{4} \gamma^2 I(\omega_0)$$

Поскольку в начальный момент по условию $Q = 1$, $P = 0$, то это выражение в соответствии с уравнением (I-52) дает в сущности условную вероятность перехода w_{21} .

Нельзя, конечно, считать, что эта вероятность останется постоянной при дальнейшем изменении состояния системы. Однако то обстоятельство, что выражения для вероятностей перехода в начальный момент совпадают с выражениями (I-65) и (I-73) для равновесных значений условных вероятностей перехода, позволяет использовать описанный метод, называемый теорией возмущения первого порядка, когда точное решение задачи вызывает трудности.

Теперь мы можем детально рассмотреть явление ядерного магнитного резонанса в реальном веществе.

Вещество, содержащее интересные нас ядра, находится во внешнем постоянном поле H_0 и возбуждается вращающимся с угловой частотой ω полем H_1 . Кроме этих полей атомные ядра находятся под воздействием внутренних постоянных и переменных магнитных полей, характеризующихся функциями распределения $g(\omega_x)$ и $I(\omega)$.

Наличие внутренних постоянных магнитных полей, имеющих неоднородное распределение в пространстве, ведет, как показано, к возникновению под действием возбуждающего поля одинаковых вероятностей перехода в единицу времени с нижнего уровня на верхний и с верхнего уровня на нижний. Внутренние переменные поля также вызывают переходы, но по рассмотренным выше причинам вероятность перехода в единицу времени снизу вверх меньше вероятности перехода сверху вниз. Поэтому в равновесном состоянии нижний уровень заселен больше, чем верхний, хотя преобладание его заселенности несколько меньше, чем в отсутствие возбуждающего поля.

Из-за неравенства заселенностей уровней и вследствие равно- вероятности переходов, вызываемых возбуждающим полем H_1 , число переходов в единицу времени с нижнего уровня на верх- ний под действием этого поля больше числа переходов с верхнего уровня на нижний. В итоге возбуждающее поле в среднем отдает энергию спин-системе и переводит спины на верхний уровень тем быстрее, чем больше напряженность этого поля.

С другой стороны, внутреннее переменное поле, стремясь привести систему в равновесие, поглощает энергию от системы спинов, полученную этой системой из внешнего поля.

Рассмотрим баланс энергии математически. Если равно- весные заселенности нижнего и верхнего уровней равны соот- ветственно N_1 и N_2 , то числа переходов в единицу времени при одновременном действии внешнего и внутренних перемен- ных полей будут снизу вверх $N_1(p + w_{12})$, а сверху вниз $N_2(p + w_{21})$.

При равновесии эти числа одинаковы:

$$N_1(p + w_{12}) = N_2(p + w_{21})$$

Откуда, учитывая, что $N_1 + N_2 = N$, получаем:

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{p + w_{21}}{2p + w_{12} + w_{21}} \cdot N \\ N_2 &= \frac{p + w_{12}}{2p + w_{12} + w_{21}} \cdot N \\ n = N_1 - N_2 &= \frac{w_{21} - w_{12}}{2p + w_{12} + w_{21}} \cdot N \end{aligned} \quad (I-74)$$

Избыточное число переходов в единицу времени снизу вверх под действием возбуждающего поля будет

$$m = pn = \frac{p(w_{21} - w_{12})}{2p + w_{12} + w_{21}} \cdot N$$

Каждый избыточный переход снизу вверх означает отдачу возбуждающим полем кванта энергии $\gamma\hbar H_0$. Следовательно, мощность отдачи, т. е. количество энергии, отдаваемой возбуж- дающим полем спин-системе в единицу времени, составит:

$$A = m\gamma\hbar H_0 = \gamma\hbar H_0 \frac{p(w_{21} - w_{12})}{2p + w_{21} + w_{12}} \cdot N \quad (I-75)$$

Подставляя сюда значение p из уравнения (I-73) и учиты- вая, что

$$w_{21} + w_{12} = \frac{1}{T_1}, \quad \frac{w_{21} - w_{12}}{w_{12} + w_{21}} = \frac{\gamma\hbar H_0}{2kT}$$

получим:

$$A = \frac{N\omega_1^2\omega_0^2\hbar^2}{4kT} \cdot \frac{\pi g(\omega)}{1 + \pi\omega_1^2 g(\omega) T_1} \quad (I-76)$$

Помимо универсальных постоянных k и \hbar поглощаемая мощность определяется условиями эксперимента: амплитудой возбуждающего поля H_1 , величиной внешнего постоянного поля H_0 , гиромагнитным отношением исследуемых ядер γ , температурой вещества T и частотой возбуждающего поля ω .

Кроме того, поглощение связано с функцией распределения внутренних постоянных магнитных полей в веществе $g(\omega)$ и с временем релаксации T_1 , определяемым статистическими свойствами внутренних переменных полей.

Интересно вычислить поглощаемую мощность для системы, находящейся в однородном поле. В этом случае в формулу (I-75) следует подставить значение условных вероятностей переходов (I-71). Тогда получим:

$$A = \frac{N\omega_0^2\hbar^2\omega_1^2}{4kT} \cdot \frac{T_2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (I-77)$$

Нетрудно убедиться, что поглощаемая мощность оказы- вается пропорциональной стационарному значению входящей в уравнения (I-69) величины x , которое равно

$$x(\infty) = -\frac{\hbar\omega_0\omega_1}{2kT} \cdot \frac{T_2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2}$$

Уравнения (I-76) и (I-77) показывают, что, измеряя погло- щаемую мощность (или какую-нибудь величину, с ней связан- ную), можно получить информацию о поведении внутренних магнитных полей в веществе.

В подавляющем большинстве случаев определение точного вида функции $g(\omega_x)$ является основной задачей спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Ниже будет показано, какая информация может быть свя- зана с точным видом этой функции.

Зависимость поглощаемой мощности от функции $g(\omega)$ осложняется тем, что эта функция входит и в числитель, и в знаменатель выражения для A .

Если выбрать величину возбуждающего поля так, чтобы

$$\pi\omega_1^2 g_{\max}(\omega) T_1 \ll 1 \quad (I-78)$$

[где $g_{\max}(\omega)$ — максимальное значение $g(\omega)$], то зависимость упрощается и поглощаемая мощность при различных частотах

становится пропорциональной соответствующим значениям функции $g(\omega)$:

$$A \equiv g(\omega)$$

Этот метод называется *методом слабого поля*.

Мы определили функцию $g(\omega_x)$ как меру вероятности для спина из рассматриваемой спин-системы иметь резонансную частоту ω_x . Если бы внутренние поля отсутствовали, то все наблюдаемые ядра имели бы единственную резонансную частоту, равную γH_0 . Поэтому функция $g(\omega_x)$ равнялась бы нулю для всех частот, за исключением $\omega = \gamma H_0$. При этом значении частоты функция $g(\omega_x)$ обращалась бы в бесконечность.

Внутренние постоянные магнитные поля, накладываясь на внешнее, расширяют область резонансных частот. Поэтому $g(\omega_x)$ отлична от нуля в некоторой области частот, около частоты $\omega = \gamma H_0$, при которой она имеет конечный максимум.

В связи с этим в условиях слабого поля поглощение носит резонансный характер, т. е. наблюдается лишь в области резонансной частоты и при этой частоте максимально.

При нарушении условия (I-78) слабого поля наблюдаемая зависимость поглощения от частоты отклоняется от функции $g(\omega)$, а при очень сильных возбуждающих полях резонанс вообще исчезает.

Если

$$\pi \omega_1^2 g_{\text{макс}}(\omega) T_1 \gg 1 \quad (\text{I-79})$$

то поглощаемая мощность практически не зависит от частоты возбуждения.

Это явление носит название *насыщения резонанса*. Насыщение объясняется тем, что избыточное число переходов, соответствующее поглощаемой энергии, пропорционально как вероятности переходов, так и разности в населенностях уровней. При очень больших вероятностях перехода (большое H_1) уровни заселены практически одинаково, и поэтому при дальнейшем увеличении амплитуды возбуждающего поля избыточное число переходов не увеличивается.

Точно так же при больших H_1 вероятности перехода оказываются достаточно большими для практического выравнивания населенностей в широкой полосе частот возбуждения, и поглощаемая в единицу времени энергия перестает зависеть от частоты.

При насыщении искажается или полностью теряется информация о $g(\omega)$. Из сказанного ясно, что это искажение сводится к расширению области интенсивного поглощения.

4

ЯДЕРНАЯ НАМАГНИЧЕННОСТЬ ВЕЩЕСТВА

Физической величиной, измеряемой в условиях ядерного магнитного резонанса, является не магнитный момент одиночного атомного ядра, а так называемая ядерная намагниченность вещества, представляющая собой сумму *средних значений магнитных моментов* всех атомных ядер данного типа, заключенных в единице объема этого вещества:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N_V} \vec{\mu}_i \text{ ср} \quad (\text{I-80})$$

где V — объем вещества;

N_V — число ядер в этом объеме.

Понятие среднего значения здесь требует пояснения. Смысл вектора \vec{M} состоит в том, что его проекции на оси координат пропорциональны компонентам магнитного поля, создаваемого магнитными моментами атомных ядер в соответствующих направлениях:

$$M_x = \frac{1}{4\pi} B_x; \quad M_y = \frac{1}{4\pi} B_y; \quad M_z = \frac{1}{4\pi} B_z$$

Методы измерения этих макроскопических величин не связаны с воздействием на атомные ядра, а потому в процессе их измерения состояние ядерных спинов не изменяется. В связи с этим возникает вопрос, какую наибольшую информацию относительно значения некоторой динамической переменной можно получить при условии, что процесс измерения не должен изменять состояния этой переменной.

Пусть $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ собственные значения некоторой переменной и пусть она находится в таком состоянии ψ , что p_1, p_2, \dots, p_n суть вероятности получить соответствующие собственные значения. При измерении большого числа таких переменных, находящихся в состоянии ψ , средний результат точных измерений составит:

$$A_{\text{ср}} = \sum_{i=1}^n p_i \alpha_i$$

Очевидно, что это число и представляет собой максимально доступную информацию о значении A в состоянии ψ , если производить измерения A , не нарушая состояния этой переменной. Число $A_{\text{ср}}$ называют средним значением квантовой динамической переменной A .

Если A — оператор рассматриваемой переменной, а ψ — функция ее состояния, то, раскладывая эту функцию в ряд по собственным функциям оператора, легко убедиться, что среднее значение будет равно

$$A_{\text{ср}} = \psi^* A \psi \quad (\text{I-81})$$

Учитывая, что спин и магнитный момент ядра связаны соотношением

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$$

и что операторы проекций спина представляются матрицами (I-20) и (I-27), нетрудно вычислить средние значения проекций магнитного момента ядра, если его спин находится в состоянии, описываемом функцией

$$\psi_i = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \end{pmatrix}$$

Используя указанные соотношения из уравнения (I-81), получим:

$$\mu_{xi \text{ ср}} = \frac{1}{2} \gamma \hbar (c_{1i}^* c_{2i} + c_{1i} c_{2i}^*)$$

$$\mu_{yi \text{ ср}} = \frac{1}{2} \gamma \hbar j (c_{1i}^* c_{2i} - c_{1i} c_{2i}^*)$$

$$\mu_{zi \text{ ср}} = \frac{1}{2} \gamma \hbar (c_{1i} c_{1i}^* - c_{2i} c_{2i}^*)$$

Суммируя эти выражения по всем ядрам произвольной спин-системы, заключенным в единице объема вещества и учитывая, что

$$\langle c_{1i} c_{2i}^* \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c_{1i} c_{2i}^*$$

будем иметь

$$\left. \begin{aligned} M_x &= \frac{1}{2} \gamma \hbar N [\langle c_{1i}^* c_{2i} \rangle + \langle c_{1i} c_{2i}^* \rangle] \\ M_y &= \frac{1}{2} \gamma \hbar N j [\langle c_{1i}^* c_{2i} \rangle - \langle c_{1i} c_{2i}^* \rangle] \\ M_z &= \frac{1}{2} \gamma \hbar N [\langle c_{1i} c_{1i}^* \rangle - \langle c_{2i} c_{2i}^* \rangle] \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-82})$$

Легко усмотреть связь проекций вектора ядерной намагниченности с элементами упоминавшейся выше матрицы плотности. Нетрудно также, используя уравнения (I-62) и (I-69), найти, что при допущениях, сделанных ранее (см. стр. 44), проекции вектора намагниченности связаны соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} M_x &= u \cos \omega t - v \sin \omega t \\ M_y &= -[u \sin \omega t + v \cos \omega t] \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-83})$$

причем

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} + \Delta \omega v &= 0 \\ \frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} - \Delta \omega u &= -\omega_1 M_z \\ \frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z}{T_1} - \omega_1 v &= \frac{M_0}{T_1} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-84})$$

где

$$M_0 = \frac{1}{2} \gamma \hbar N z_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 H_0}{4kT}$$

$$u = \frac{1}{2} \gamma \hbar N y; \quad v = \frac{1}{2} \gamma \hbar N x; \quad M_z = \frac{1}{2} \gamma \hbar N z$$

Наконец можно, исключив из уравнений вспомогательные величины u и v и сложив векторно компоненты вектора намагниченности и их производные, получить:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma [\vec{M} \vec{H}] - \vec{i} \frac{M_x}{T_2} - \vec{j} \frac{M_y}{T_2} - \vec{k} \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (\text{I-85})$$

где \vec{i} , \vec{j} и \vec{k} — единичные векторы вдоль координатных осей.

Это уравнение, называемое уравнением Блоха, было первоначально предложено Ф. Блохом для описания системы взаимодействующих спинов чисто феноменологически.

Фигурирующие в уравнениях (I-83) и (I-84) величины u и v представляют собой проекции вектора $\vec{M}_n = M_x \vec{i} + M_y \vec{j}$ соответственно на направление вращающегося вектора \vec{H}_1 и на направление, перпендикулярное к нему.

Для системы независимых спинов уравнение (I-86) приобретает вид

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma [\vec{M}\vec{H}] \quad (\text{I-86})$$

Если такая система находится в постоянном и однородном поле $H_z = H_0$, то проекции вектора \vec{M} на оси координат следующим образом зависят от времени:

$$M_z = \text{const}; \quad M_x = M_n \cos \omega_0 t; \quad M_y = -M_n \sin \omega_0 t$$

т. е. вектор \vec{M} прецессирует вокруг направления поля так, что его продольная компонента остается постоянной, а поперечная вращается в плоскости x, y с угловой частотой ω_0 .

Наличие взаимодействия спинов ведет к затуханию прецессии вектора намагниченности, причем его составляющие затухают по экспоненциальным законам:

$$M_z = M_0 + M_{z0}e^{-t/T_1}; \quad M_x = M_{x0}e^{-t/T_2}; \quad M_y = M_{y0}e^{-t/T_2}$$

Продольная компонента M_z , определяющая среднюю энергию системы, стремится к равновесному значению M_0 за счет обмена энергией между системой спинов и тепловым движением.

Поперечная компонента вектора \vec{M}_n , вращающаяся в плоскости x, y , перпендикулярной к H_0 , затухает за счет расхождения фаз прецессии элементарных составляющих вектора \vec{M} . Поэтому равновесное значение этой компоненты равно нулю, а скорость ее затухания больше скорости установления равновесного значения продольной компоненты, так как эта скорость дополнительно увеличивается разницей в частотах прецессии составляющих вектора от групп ядер, находящихся в неодинаковых постоянных полях.

Если на систему взаимодействующих спинов наложить вращающееся возбуждающее поле H_1 , то прецессия вектора \vec{M} восстанавливается, но будет происходить не с частотой ω_0 , а с частотой ω возбуждающего поля. При этом поперечная компонента вращается с такой же скоростью, как и вектор H_1 , но образует с ним постоянный угол, величина которого, равно как и величины M_n и M_z , зависит от близости частоты возбуждающего поля к резонансной частоте.

Проекции M_x и M_y вектора \vec{M} на координатные оси состоят каждая из двух колеблющихся компонент, сдвинутых по фазе на 90° .

Например:

$$M_x = u \cos \omega t - v \sin \omega t \quad (\text{I-87})$$

Амплитуда одной из компонент (v), как мы видели ранее (стр. 51), пропорциональна поглощаемой мощности. Амплитуда другой (u) при данном поглощении определяет угол между M_n и H_1 и называется *сигналом дисперсии*.

В системе взаимодействующих спинов, возбуждаемой вращающимся полем H_1 , возможно установление стационарного состояния, если величина поля H_0 , амплитуда и частота возбуждающего поля H_1 будут постоянными. При этом

$$\left. \begin{aligned} M_z &= M_0 \frac{1 + (\Delta\omega T_2)^2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \\ u &= \omega_1 M_0 \frac{\Delta\omega T_2^2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \\ v &= -\omega_1 M_0 \frac{T_2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-88})$$

На рис. 2 показана зависимость сигналов поглощения v и дисперсии u от расстройки поля $\Delta\omega = \omega_0 - \gamma H_0$.

Из изложенного следует, что система спинов, возбуждаемая вращающимся полем H_1 , создает макроскопическое поле, поперечная компонента которого вращается с частотой ω . Поэтому, если анализируемое вещество поместить в катушку так, чтобы ее ось была перпендикулярна к направлению H_0 , то переменные поперечные компоненты вектора \vec{M} будут наводить в этой катушке переменные электродвижущие силы, которые могут быть измерены радиотехническими средствами.

В частности, если направить ось катушки вдоль оси x , то величина наведенной э. д. с. будет равна

$$\begin{aligned} e &= -n \frac{d\Phi_x}{dt} \cdot 10^{-8} = \\ &= -4\pi n S \frac{dM_x}{dt} \cdot 10^{-8} \text{ в} \end{aligned}$$

где n — число витков;
 S — сечение катушки.

В этом заключается электромагнитный принцип наблюдения сигналов ядерного магнитного резонанса.

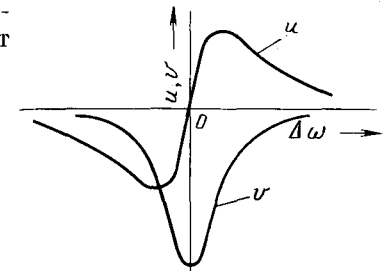


Рис. 2. Зависимость сигналов поглощения v и дисперсии u от расстройки поля $\Delta\omega$.

МАГНИТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМНЫХ ЯДЕР

Выше мы видели, что в первом приближении явление ЯМР характеризуется двумя параметрами: продольным временем релаксации T_1 и функцией распределения резонансных частот $g(\omega_x)$.

Первый из этих параметров характеризует механизм обмена энергией между спин-системой и тепловым движением магнитных моментов внутри вещества. Первым соотношением из уравнений (I-63) он связан с энергетическим спектром внутренних переменных полей и, следовательно, зависит от характера молекулярного движения.

Второй параметр — функция распределения резонансных частот $g(\omega_x)$ — зависит от внутренних постоянных полей. По определению величина $g(\omega_x) d\omega_x$ есть вероятность того, что при внешнем поле H_0 резонансная частота рассматриваемого ядра лежит в пределах $\omega_x \pm \frac{d\omega_x}{2}$. Очевидно, что эта же величина есть вероятность того, что внутреннее постоянное поле будет равно

$$h = \frac{\omega_x}{\gamma} - H_0$$

Если ввести функцию распределения внутренних полей $g(h)$, то эта вероятность будет $g(h) dh$. Так как $d\omega_x = \gamma dh$, то между двумя функциями $g(h)$ и $g(\omega_x)$ существует соотношение

$$\gamma \cdot g(\omega_x) = g(h) \text{ при } \omega_x = \gamma(H_0 + h)$$

Согласно классической электродинамике, магнитное поле, создаваемое магнитным моментом $\vec{\mu}_1$ одного ядра в точке расположения другого, равно

$$\vec{h} = \frac{3[\vec{\mu}_1 \vec{r}_0] - \vec{\mu}_1}{r^3} \quad (\text{I-89})$$

где r — расстояние между ядрами;

\vec{r}_0 — единичный вектор в направлении от первого ядра ко второму.

Если ядра неподвижны друг относительно друга, то это поле постоянно и его величина и направление зависят от взаимного расположения ядер. Изменение \vec{r} по величине или направлению ведет к возникновению переменных составляющих внутреннего поля.

Соотношение (I-89) можно было бы использовать для вычисления в первом приближении функций $I(\omega)$ и $g(\omega_x)$.

Однако при более точном рассмотрении взаимодействия между магнитными моментами атомных ядер следует учесть еще два обстоятельства. Дело в том, что, совершая переход с верхнего уровня на нижний и испуская квант энергии, атомное ядро может вызвать энергетический переход соседнего однотипного ядра. Это означает, что пары однотипных ядер могут вести себя как связанные системы, изменение энергетического состояния которых может потребовать иных резонансных частот, чем резонансная частота одного ядра. Кроме того, испускаемое ядрами электромагнитное излучение, взаимодействуя с внутренними переменными полями, может образовывать комбинационные частоты, совпадающие с резонансной частотой исследуемых ядер. Таким образом, кроме составляющих энергетического спектра в области резонансной частоты эффективными могут оказаться и некоторые другие его частоты. Это относится и к взаимодействию разнотипных ядер.

Указанные обстоятельства будут автоматически учтены, если рассматривать суммарную энергию спин-системы.

Простейшим случаем спин-системы является пара однотипных ядер. Если эта система находится во внешнем поле, то ее суммарная энергия равна:

$$E = -\vec{\mu}_1 \vec{H}_0 - \vec{\mu}_2 \vec{H}_0 - \frac{3(\vec{\mu}_1 \vec{r}_0)(\vec{\mu}_2 \vec{r}_0) - \mu_1 \mu_2}{r^3} \quad (\text{I-90})$$

а оператор этой энергии может быть записан в виде

$$\mathcal{H} = -\gamma H_0 (I_{z1} + I_{z2}) - \gamma^2 r^{-3} [3(I_1 \vec{r}_0)(I_2 \vec{r}_0) - I_1 I_2] \quad (\text{I-91})$$

Наша задача состоит в нахождении собственных значений энергии и вероятностей переходов между этими значениями, связанных с изменениями во времени величин r и \vec{r}_0 .

Предположим сначала, что взаимодействие отсутствует, т. е. ядра достаточно удалены друг от друга. Тогда последним членом в выражении для E можно пренебречь. В этом случае при измерении z -проекций спинов может получиться четыре комбинации собственных значений каждого из них, которые

соответствуют четырем собственным значениям z -проекции суммарного спина:

$$J_z = \hbar \quad J_z = 0 \quad J_z = 0 \quad J_z = -\hbar$$

Двум нулевым собственным значениям I_z соответствуют два различных состояния рассматриваемой пары. Поэтому существуют четыре различных собственных состояния нашей системы.

Для описания этих собственных состояний можно было бы воспользоваться столбцами-матрицами из четырех строк. Эти матрицы должны быть также функциями собственных состояний каждого спина в отдельности, ибо собственные состояния системы без взаимодействия являются комбинациями собственных состояний образующих ее элементов. Поэтому при рассмотрении системы из двух спинов операторы проекций суммарного спина могут быть представлены квадратными матрицами, состоящими из четырех строк и четырех столбцов.

Однако обычно применяют другой способ изображения собственных функций системы спинов. Именно, четыре собственные функции рассматриваемой пары изображают в виде символических произведений соответствующих собственных функций одиночных спинов:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha\alpha & \psi_3 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \beta\alpha \\ \psi_2 &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \alpha\beta & \psi_4 &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \beta\beta \end{aligned} \quad (I-92)$$

Операция умножения в этих произведениях не является матричным умножением, а просто обозначает тот факт, что каждое из собственных состояний системы представляет собой комбинацию собственных состояний ее элементов.

При таком выборе символов собственных функций операторы будут представлены не матрицами, а некоторыми другими символами и действие их на функции состояния не будет изображаться матричным умножением. Поэтому мы будем просто говорить о действии оператора на функцию состояния, имея в виду лишь конечный результат этого действия.

Для того чтобы функции (I-92) были эквивалентны функциям, изображаемым матрицами-столбцами, необходимо условиться о следующих правилах.

1. В выражениях $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$ оператор данного спина действует только на свою функцию (операторы, относящиеся к первому спину, действуют на первый сомножитель, а операторы второго спина — на второй).

2. Результат воздействия операторов каждого спина на соответствующую функцию определяется действием матриц (I-20) и (I-27) на функции α и β , т. е.

$$\begin{aligned} I_{xi}(\alpha) &= \frac{1}{2} \hbar \beta & I_{yi}(\alpha) &= \frac{i}{2} \hbar \beta & I_{zi}(\alpha) &= \frac{1}{2} \hbar \alpha \\ I_{xi}(\beta) &= \frac{1}{2} \hbar \alpha & I_{yi}(\beta) &= -\frac{i}{2} \hbar \alpha & I_{zi}(\beta) &= -\frac{1}{2} \hbar \beta \end{aligned} \quad (I-93)$$

(при $i = 1, 2, \dots$)

$$I_i^2(\alpha) = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha \quad I_i^2(\beta) = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta$$

3. Сомножители в произведениях $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$ нельзя менять местами.

4. В соответствии с результатами перемножений матриц-столбцов с одним отличным от нуля элементом будем считать, что

$$(\alpha\alpha)(\alpha\alpha) = (\alpha\beta)(\alpha\beta) = (\beta\alpha)(\beta\alpha) = (\beta\beta)(\beta\beta) = 1 \quad (I-94)$$

и что произведения пар различных функций равны нулю:

$$(\alpha\alpha)(\alpha\beta) = 0 \quad (\alpha\alpha)(\beta\alpha) = 0 \text{ и т. д.} \quad (I-95)$$

Пользуясь этими правилами, можно показать, что функции $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$ действительно являются собственными функциями z -проекции суммарного спина, соответствующими каждой одному из его собственных значений:

$$\begin{aligned} I_z(\alpha\alpha) &= \hbar(\alpha\alpha) & I_z(\beta\alpha) &= 0(\beta\alpha) \\ I_z(\alpha\beta) &= 0(\alpha\beta) & I_z(\beta\beta) &= -\hbar(\beta\beta) \end{aligned} \quad (I-96)$$

Кроме того, функции $\alpha\alpha$ и $\alpha\beta$ являются собственными функциями оператора I_{z1} и обе принадлежат его собственному значению $\hbar/2$, а функции $\beta\alpha$ и $\beta\beta$ принадлежат собственному значению $-\hbar/2$ этого оператора.

Аналогично пары функции $\alpha\alpha$, $\beta\alpha$ и $\alpha\beta$, $\beta\beta$ являются собственными функциями оператора I_{z2} с собственными значениями $\hbar/2$ и $-\hbar/2$ соответственно.

Выше говорилось, что вид операторов, описывающих систему спинов, нам неизвестен, так же как неизвестен закон действия их на функции $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$. Можно, однако, найти матричные представления этих операторов, при которых функции состояния будут выражаться матрицами-столбцами, а действие на них оператора — матричным умножением.

С помощью соотношения (I-13) и правил (I-93) получим, например, матричное представление оператора I_z :

$$I_z = \begin{pmatrix} \hbar & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\hbar \end{pmatrix}$$

Итак, собственные состояния z -проекции суммарного спина могут быть удобно описаны с помощью функций $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$.

В соответствии с 4-м постулатом (см. стр. 25) любое несобственное состояние системы может быть описано функцией вида

$$\psi = c_1(\alpha\alpha) + c_2(\alpha\beta) + c_3(\beta\alpha) + c_4(\beta\beta) \quad (I-97)$$

где квадраты модулей чисел c_1 , c_2 , c_3 и c_4 выражают вероятности обнаружить систему в одном из собственных состояний. При этом должно выполняться

$$\sum (c_i)^2 = 1 \quad (I-98)$$

Рассмотрим оператор квадрата модуля суммарного спина

$$I^2 = (I_1 + I_2)^2 = I_1^2 + I_2^2 + 2I_1I_2$$

По аналогии с классическим соотношением для скалярного произведения операторов $I_1 \cdot I_2$ можно записать:

$$I_1I_2 = I_{x1}I_{x2} + I_{y1}I_{y2} + I_{z1}I_{z2}$$

Поэтому

$$I^2 = I_1^2 + I_2^2 + 2[I_{x1}I_{x2} + I_{y1}I_{y2} + I_{z1}I_{z2}]$$

Действуя правой частью этого выражения на функции $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$ по указанным выше правилам, найдем:

$$\begin{aligned} I^2(\alpha\alpha) &= 2\hbar^2(\alpha\alpha) \\ I^2(\alpha\beta) &= \hbar^2(\alpha\beta + \beta\alpha) \\ I^2(\beta\alpha) &= \hbar^2(\alpha\beta + \beta\alpha) \\ I^2(\beta\beta) &= 2\hbar^2(\beta\beta) \end{aligned}$$

Мы видим, что только функции $\alpha\alpha$ и $\beta\beta$ являются собственными функциями оператора I^2 , причем собственное его значение в состояниях, описываемых этими функциями, равно $2\hbar^2$.

Две другие функции не являются его собственными функциями, однако если умножить второе и третье из этих равенств на произвольное число a и сложить их, то функция $a(\alpha\beta + \beta\alpha)$ будет собственной функцией оператора I^2 с собственным значением $2\hbar^2$.

Аналогично функция $b(\alpha\beta - \beta\alpha)$ при любом b будет собственной функцией этого оператора с собственным значением нуль.

Выбирая в соответствии с условиями нормирования (I-98)

$$a = b = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

получим четыре собственные функции оператора I^2 в виде

$$\psi_1 = (\alpha\alpha) \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad \psi_3 = \beta\beta$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (I-99)$$

Таким образом, мы нашли, что квадрат модуля суммарного спина пары атомных ядер со спиновым числом $1/2$ может иметь два собственных значения: $2\hbar^2$ и 0; причем в состояниях ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 будет получаться первое из этих значений, а в состоянии ψ_4 — второе.

Действуя оператором I_z на функции (I-99), можно убедиться, что они также являются собственными функциями z -проекции суммарного спина с собственными значениями \hbar ; 0; $-\hbar$ и 0 соответственно. При таком выборе собственных функций матричное представление оператора I_z будет иметь вид:

$$I_z = \begin{pmatrix} \hbar & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\hbar & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Из сказанного следует, что пара невзаимодействующих спинов в состояниях ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 ведет себя как одна частица со спиновым числом 1, а в состоянии ψ_4 она представляет собой частицу со спином -0 .

Совокупность трех первых состояний называется триплетным состоянием системы, а состояние ψ_4 — синглетным состоянием.

Посмотрим теперь, как будет вести себя система под действием какого-либо возмущения, зависящего от времени. Если оператор энергии невозмущенной системы \mathcal{H}_0 , а оператор

энергии возмущения \mathcal{H}' , то оператор полной энергии системы будет:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (I-100)$$

В общем случае будем считать, что оператор \mathcal{H}_0 имеет n собственных функций и n собственных значений.

Наша задача состоит в нахождении функций состояния, описывающих поведение системы, т. е. в решении уравнения Шредингера:

$$\mathcal{H}\psi = j\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (I-101)$$

В отсутствие возмущения решение этого уравнения имеет вид $\psi_i e^{-jE_i t/\hbar}$ (где ψ_i — собственные функции оператора \mathcal{H}_0 , а E_i — его собственные значения).

Разложим ψ в ряд по функциям ψ_i :

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i e^{-jE_i t/\hbar}$$

Коэффициенты этого разложения будут зависеть от времени, а квадраты их модулей будут пропорциональны вероятностям обнаружить систему в состояниях ψ_i ($i = 1, 2, \dots, n$).

Подставляя этот ряд в уравнение (I-101), получим:

$$\sum_{i=1}^n c_i (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}') \psi_i e^{-jE_i t/\hbar} = j\hbar \sum_{i=1}^n \dot{c}_i \psi_i e^{-jE_i t/\hbar} + \sum_{i=1}^n E_i c_i \psi_i e^{-jE_i t/\hbar}$$

Так как

$$c_i \mathcal{H}_0 \psi_i e^{-jE_i t/\hbar} = E_i \psi_i c_i e^{-jE_i t/\hbar}$$

то будем иметь:

$$\sum_{i=1}^n c_i \mathcal{H}' \psi_i e^{-jE_i t/\hbar} = j\hbar \sum_{i=1}^n \dot{c}_i \psi_i e^{-jE_i t/\hbar}$$

Умножим обе части равенства на любую из собственных функций ψ_k^* оператора \mathcal{H}_0 . Тогда в силу соотношений (I-8) и (I-9):

$$\begin{aligned} \psi_k^* \psi_i &= 0 & i \neq k \\ \psi_k^* \psi_k &= 1 \end{aligned}$$

получим:

$$j\hbar \dot{c}_k e^{-jE_k t/\hbar} = \sum_{i=1}^n c_i (\psi_k^* \mathcal{H}' \psi_i) e^{-jE_i t/\hbar} \quad (I-102)$$

Эти равенства, написанные для всех k , образуют систему дифференциальных уравнений, эквивалентных исходному уравнению Шредингера. Будем решать эти уравнения приближенно, предполагая, что в начальный момент система находилась в состоянии ψ_j , так что для этого момента все $c_i = 0$, за исключением c_j , равного единице. Приближение состоит в том, что в уравнении (I-102) все числа c_i будут заменены их начальными значениями. Полученное при этом решение будет верно для моментов времени, мало отличающихся от начального. Итак, в первом приближении

$$j\hbar \frac{dc_k}{dt} e^{-jE_k t/\hbar} = (\psi_k^* \mathcal{H}' \psi_j) e^{-jE_j t/\hbar}$$

или

$$c_k = (j\hbar)^{-1} \int_0^t (\psi_k^* \mathcal{H}' \psi_j) e^{-j\omega_{jk} t} \quad (I-103)$$

где

$$\omega_{jk} = \frac{E_j - E_k}{\hbar} \quad (I-104)$$

Квадрат модуля числа c_k определяет, очевидно, вероятность перехода системы из состояния ψ_j в состояние ψ_k :

$$P_{j \rightarrow k} = |c_k|^2$$

Заметим, что под интегралом стоит элемент k -й строки и j -го столбца матрицы, представляющей оператор возмущения, полученный с помощью собственных функций оператора \mathcal{H}_0 .

Рассмотрим в качестве примера переходы между уровнями невзаимодействующей пары спинов под действием возбуждающего внешнего поля:

$$H_x = H_1 \cos \omega t$$

$$H_y = -H_1 \sin \omega t$$

Оператор энергии возмущения имеет в этом случае вид

$$\mathcal{H}' = -\gamma H_1 [I_x \cos \omega t - I_y \sin \omega t]$$

где

$$I_x = I_{x1} + I_{x2} \quad I_y = I_{y1} + I_{y2}$$

Вычисляя матричные элементы этого оператора с помощью собственных функций (I-99) оператора \mathcal{H}_0 по изложенным выше правилам, получим:

$$\mathcal{H}' = -\frac{\gamma \hbar H_1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & e^{j\omega t} & 0 & 0 \\ e^{-j\omega t} & 0 & e^{j\omega t} & 0 \\ 0 & e^{-j\omega t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Мы видим, что элементы четвертого столбца и четвертой строки равны нулю. Это значит, что переходы в состояние ψ_4 и из состояния ψ_4 невозможны. Функция ψ_4 описывает, как говорилось, синглетное состояние системы.

Переходы возможны только между уровнями триплетного состояния, причем поскольку равны нулю элементы \mathcal{H}'_{31} и \mathcal{H}'_{13} , непосредственный переход между состоянием ψ_1 и ψ_3 невозможен.

Изложенный выше математический аппарат может быть использован для описания взаимодействующих спинов.

Поскольку функции $\alpha\alpha$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$, $\beta\beta$ и $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$ являются одновременно собственными функциями операторов I_z и I^2 , удобно использовать их для описания взаимодействующей системы.

Оператор энергии такой системы, как видно из (I-91), состоит из двух частей: оператора не взаимодействующей пары

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma H_0 (I_{z1} + I_{z2}) = -\gamma H_0 I_z$$

для которого функции (I-99) являются собственными, и оператора взаимодействия:

$$\mathcal{H}_{вз} = -\gamma^2 r^{-3} [3 (I_1 \vec{r}_0) (I_2 \vec{r}_0) - I_1 I_2]$$

Выше было найдено матричное представление I_z с помощью функций (I-99). Поэтому матричное представление первой части оператора энергии системы имеет вид

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma H_0 \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Напомним, что четвертый столбец и четвертая строка этой матрицы относятся к синглетному состоянию.

Матричное представление оператора $\mathcal{H}_{вз}$ может быть найдено из следующих соображений. В декартовых координатах можно записать:

$$\begin{aligned} I_1 &= \vec{i} I_{x1} + \vec{j} I_{y1} + \vec{k} I_{z1} \\ I_2 &= \vec{i} I_{x2} + \vec{j} I_{y2} + \vec{k} I_{z2} \\ \vec{r}_0 &= \vec{i} \cos \alpha + \vec{j} \cos \beta + \vec{k} \cos \gamma \end{aligned} \quad (I-105)$$

где \vec{i} , \vec{j} и \vec{k} — единичные векторы вдоль координатных осей; α , β и γ — углы, образованные направлением от одного ядра к другому и координатными осями x , y и z соответственно. Эти углы удобно выразить через полярный и азимутальный углы сферической системы координат:

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= \sin \theta \cos \varphi \\ \cos \beta &= \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \gamma &= \cos \theta \end{aligned} \quad (I-106)$$

Используя соотношения (I-105) и (I-106) в выражении для оператора взаимодействия и заменяя $\cos \varphi$ через $\frac{1}{2}(e^{j\varphi} + e^{-j\varphi})$, а $\sin \varphi$ через $\frac{1}{2j}(e^{j\varphi} - e^{-j\varphi})$, получим после приведения подобных членов:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{вз} &= [I_{z1} I_{z2} - \frac{1}{4} (I_1^+ I_2^+ + I_1^- I_2^-)] \gamma^2 Y_0 - \\ &- \frac{3}{2} (I_1^+ I_{z2} + I_{z1} I_2^+) \gamma^2 Y_1 - \frac{3}{2} (I_1^- I_{z2} + I_{z1} I_2^-) \gamma^2 Y_1^* - \\ &- \frac{3}{4} I_1^+ I_2^+ \gamma^2 Y_2 - \frac{3}{4} I_1^- I_2^- \gamma^2 Y_2^* \end{aligned} \quad (I-107)$$

где операторы I_i^+ и I_i^- определяются соотношениями:

$$I_i^\mp = (I_{xi} \mp j I_{yi})$$

а величины Y_0 , Y_1 и Y_2 являются функциями координат:

$$\left. \begin{aligned} Y_0 &= r^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ Y_1 &= r^{-3} \sin \theta \cos \theta e^{-j\varphi} \\ Y_2 &= r^{-3} \sin^2 \theta e^{-2j\varphi} \end{aligned} \right\} \quad (I-108)$$

Действуя оператором $\mathcal{H}_{\text{вз}}$ на функции (I-99) и умножая полученные результаты на каждую из этих функций, найдем матричное представление оператора взаимодействия:

$$\mathcal{H}_{\text{вз}} = +\frac{1}{4}\gamma^2\hbar^2 \begin{pmatrix} Y_0 & -3\sqrt{2}Y_1 & -3Y_2 & 0 \\ -3\sqrt{2}Y_1^* & -2Y_0 & 3\sqrt{2}Y_1 & 0 \\ -3Y_2^* & 3\sqrt{2}Y_1^* & Y_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I-109})$$

Сравнивая операторы \mathcal{H}_0 и $\mathcal{H}_{\text{вз}}$, прежде всего видим, что синглетное состояние не затронуто взаимодействием. Это понятно, так как синглетному состоянию соответствует нулевой суммарный спин и, следовательно, нулевой магнитный момент.

Далее оператор взаимодействия можно рассматривать как сумму двух операторов, из которых первый содержит только диагональные элементы, а второй остальные.

Если координаты r , θ и ϕ постоянны, то действием недиагональных элементов в первом приближении можно пренебречь, так как вызываемое ими изменение уровней мало. В этом случае матрица оператора полной энергии равна

$$\mathcal{H} = -\gamma\hbar \begin{pmatrix} H_0 - \frac{1}{4}\gamma\hbar Y_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +\frac{1}{2}\gamma\hbar Y_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -H_0 - \frac{1}{4}\gamma\hbar Y_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I-110})$$

Мы видим, что первоначальные уровни возмущены взаимодействием. На основании предыдущего легко заключить, что под действием внешнего зависящего от времени возмущения возможны переходы только между состоянием ψ_1 и ψ_2 и между ψ_2 и ψ_3 .

Первый переход сопровождается поглощением или испусканием кванта энергии:

$$\hbar\omega_1 = \gamma\hbar \left[H_0 + \frac{3}{4}\gamma\hbar r^{-3}(3\cos^2\theta - 1) \right] \quad (\text{I-111})$$

а второй связан с поглощением или испусканием кванта

$$\hbar\omega_2 = \gamma\hbar \left[H_0 - \frac{3}{4}\gamma\hbar r^{-3}(3\cos^2\theta - 1) \right] \quad (\text{I-112})$$

Заметим, что из соотношения (I-89) можно найти продольную составляющую поля, вызываемого одним ядром в точке расположения второго. Она оказывается равной

$$h = \pm \frac{1}{2}\gamma\hbar r^{-3}(3\cos^2\theta - 1) \quad (\text{I-113})$$

т. е. в полтора раза меньше эффективного значения поля, обусловленного взаимодействием однотипных ядер (I-111) и (I-112).

Повторив проделанные вычисления для пары спинов со спиновым числом $1/2$, но с разными гиромангнитными отношениями (γ_1 и γ_2), мы получили бы резонансные условия в виде

$$\hbar\omega_{1,2} = \gamma_i\hbar \left[H_0 \pm \frac{1}{2}\gamma_2 r^{-3}h(3\cos^2\theta - 1) \right] \quad (\text{I-114})$$

Таким образом, систему взаимодействующих спинов можно формально описать поведением одного спина в магнитных полях соседних ядер, принимая, что магнитные моменты однотипных соседних ядер увеличены в полтора раза.

Если координаты r , θ и ϕ достаточно быстро изменяются со временем, то возмущение первоначальных уровней существенно уменьшается и область резонанса определяется амплитудами нулевых или близких к ним частот функции Y_0 . Зато начинают играть роль недиагональные матричные элементы оператора взаимодействия, обуславливая переходы между энергетическими уровнями. Таким образом, матрица

$$\mathcal{H}'' = +\frac{1}{4}\gamma^2\hbar^2 \begin{pmatrix} 0 & -3\sqrt{2}Y_1 & -3Y_2 & 0 \\ -3\sqrt{2}Y_1^* & 0 & 3\sqrt{2}Y_1 & 0 \\ -3Y_2^* & 3\sqrt{2}Y_1^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I-115})$$

описывает механизм релаксации.

Вид этой матрицы показывает, что под влиянием взаимодействия возможны переходы между любыми уровнями триплетного состояния.

Поскольку матричные элементы оператора \mathcal{H}'' (т. е. функции Y_1 и Y_2) являются случайными функциями времени, формула (I-103) не может быть непосредственно применена для вычисления вероятностей переходов. Эти вероятности зависят от конкретного вида функций Y_1 и Y_2 . Поэтому в данном случае имеет смысл говорить лишь о средних вероятностях перехода.

Обозначим через Q_{ij} среднюю вероятность перехода в единицу времени из состояния ψ_i в состояние ψ_j . С помощью

изложенной выше теории переходов и теории случайных процессов можно показать ², что эта вероятность равна:

$$Q_{ij} = \hbar^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\mathcal{H}_{ji}''(t) \mathcal{H}_{ji}''(t+\tau)} e^{-j\omega_{ij}\tau} d\tau \quad (\text{I-116})$$

где \mathcal{H}_{ji}'' есть элемент j -й строки и i -го столбца оператора взаимодействия, а черта над произведением означает усреднение по времени.

Рассмотрим определенный спин из взаимодействующей пары и определим для него вероятность перехода w_{21} в единицу времени с верхнего уровня на нижний. Если состояние системы описывается функцией ψ_3 , то выбранный спин с достоверностью находится на верхнем уровне; состоянию ψ_2 может соответствовать каждый из двух уровней с вероятностью $1/2$. При этом переходы $\psi_3 \rightarrow \psi_1$ и $\psi_2 \rightarrow \psi_1$ переводят спин с верхнего уровня на нижний. Кроме того, переход $\psi_3 \rightarrow \psi_2$ переводит его на нижний уровень с вероятностью $1/2$. Поэтому искомая вероятность (с учетом того, что спин с вероятностью $1/2$ окажется в состояниях ψ_2 или ψ_3) равна

$$w_{21} = \frac{1}{2} \left[Q_{31} + \frac{1}{2} Q_{21} + \frac{1}{2} Q_{32} \right] \quad (\text{I-117})$$

Подставляя сюда значения Q_{ij} , вычисленные с помощью формул (I-115) и (I-116), найдем

$$w_{21} = \frac{9}{16} \gamma^4 \hbar^2 \left[\int_{-\infty}^{\infty} \overline{Y_1(t) Y_1^*(t+\tau)} e^{-j\omega_0\tau} d\tau + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{Y_2(t) Y_2^*(t+\tau)} e^{-2j\omega_0\tau} d\tau \right] \quad (\text{I-118})$$

По определению (стр. 39) величины $\overline{Y_i(t) Y_i^*(t+\tau)}$ суть автокорреляционные функции случайных функций Y_1 и Y_2 , а входящие в полученное выражение интегралы суть значения энергетических спектров этих функций при частотах ω_0 и $2\omega_0$.

Поэтому

$$w_{21} = \frac{9}{16} \gamma^4 \hbar^2 \left[I_1(\omega_0) + \frac{1}{2} I_2(2\omega_0) \right] \quad (\text{I-119})$$

1 ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЯМР ЖИДКОСТЕЙ 73

2 ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЯМР ТВЕРДЫХ ТЕЛ 88

3 НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ 96

4 АППАРАТУРА ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ И РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ ЯМР 103

5 РЕГИСТРАЦИЯ И ОБРАБОТКА СПЕКТРОВ 120

Глава вторая

РЕГИСТРАЦИЯ И ОБРАБОТКА СПЕКТРОВ ЯМР

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЯМР ЖИДКОСТЕЙ

Химический сдвиг и косвенное спин-спиновое взаимодействие. Особенности спектров ЯМР жидкостей связаны с большой свободой и интенсивностью движения молекул, вследствие чего внутренние постоянные поля, обусловленные непосредственным взаимодействием магнитных моментов атомных ядер (так называемое прямое спин-спиновое взаимодействие), усредняются практически до нуля и резонансные линии становятся очень узкими. Благодаря этому удается обнаружить небольшую разницу в резонансных частотах атомных ядер одного и того же типа, находящихся в разных частях молекулы или в разных молекулах.

В атомах и молекулах, находящихся во внешнем магнитном поле, возникает дополнительное движение электронов, которое эквивалентно электрическим токам, текущим по замкнутому контуру в плоскости, перпендикулярной внешнему полю. Индуцированные токи создают дополнительное поле, которое действует на ядро в направлении, всегда противоположном направлению внешнего поля.

Интенсивность индуцированных токов пропорциональна внешнему полю, поэтому магнитное поле, фактически действующее на ядро, равно

$$H = H_0 (1 - \sigma) \quad (\text{II-4})$$

где σ — величина, характеризующая связь между внешним и индуцированным полем и называемая *постоянной экранирования*.

Величина σ обычно составляет около 10^{-6} для протонов и зависит от электронного окружения ядер.

Для ядер данного типа, находящихся в различных электронных окружениях, т. е. либо в различных молекулах, либо в неэквивалентных местах одной молекулы, резонанс будет наблюдаться при несколько различных частотах возбуждающего поля или при несколько различных значениях внешнего поля, если частота возбуждения постоянна. Это явление носит название *химического сдвига* резонанса. Химический сдвиг данного ядра или группы эквивалентных ядер обычно измеряют

относительно резонансного поля однотипных ядер в каком-либо эталонном веществе и выражают в относительных единицах:

$$\delta' = \frac{H_a - H_0}{H_0} \quad (\text{II-2})$$

где H_a и H_0 — резонансные значения внешнего поля анализируемого и эталонного ядра.

Иногда указывают абсолютную величину сдвига в единицах частоты:

$$\frac{\delta}{2\pi} = \frac{\gamma}{2\pi} (H_a - H_0) \quad (\text{II-3})$$

Между относительным сдвигом и постоянными экранирования анализируемого и эталонного ядра существует соотношение

$$\delta' = \sigma_0 - \sigma_a \quad (\text{II-4})$$

Химический сдвиг зависит от электронной структуры молекул, природы химической связи, обменных процессов, концентрации и температуры исследуемого образца, характера растворителя и т. п.

Сделаны более или менее успешные попытки теоретического расчета магнитного экранирования, однако в основном химический сдвиг измеряется экспериментально.

Если два или несколько ядер в молекуле экранированы одинаково, то они имеют одинаковый сдвиг, и их резонанс наблюдается при одном и том же значении внешнего поля. Такие ядра занимают в молекуле обычно химически эквивалентные положения.

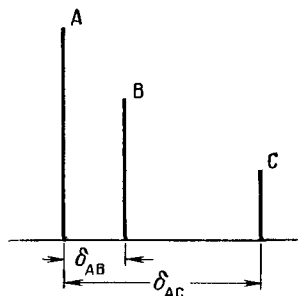


Рис. 3.
Спектр молекулы A_3B_2C , обусловленный наличием химических сдвигов.

Из сказанного следует, что спектр ядерного резонанса молекулы, обусловленный химическими сдвигами, будет содержать столько резонансных линий, сколько химически неэквивалентных групп ядер данного типа в ней имеется, причем интенсивность каждой линии будет пропорциональна числу ядер в соответствующей группе (рис. 3).

Однако оказывается, ядра неэквивалентных групп могут взаимодействовать друг с другом. Это взаимодействие объясняется взаимным влиянием магнитных моментов неэквивалентных ядер, передаваемым от

одного ядра к другому спаренными валентными электронами, и называется *косвенным спин-спиновым взаимодействием*.

Такое взаимодействие не усредняется тепловым движением, как правило, не проявляется в системах эквивалентных ядер и не зависит от величины внешнего поля.

Усложнение вида спектров в этом случае может быть объяснено, если предположить, что энергия взаимодействия выражается соотношением

$$E_{ij} = -K_{ij} \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j \quad (\text{II-5})$$

где K_{ij} — константа для данной молекулы, зависящая от ее электронной структуры.

Однако косвенное спин-спиновое взаимодействие принято характеризовать постоянной

$$J_{ij} = \gamma_i \gamma_j \hbar K_{ij} \quad (\text{II-6})$$

имеющей размерность $\text{рад} \cdot \text{сек}^{-1}$, или постоянной $J_{ij}/2\pi$, имеющей размерность частоты (гц).

Наблюдаемые значения постоянной спин-спинового взаимодействия для ядер разных типов лежат в пределах от 1000 гц до весьма малых величин.

В простейших случаях влияние косвенного спин-спинового взаимодействия на характер спектра можно описать следующим образом.

Пусть, например, молекулы данной жидкости содержат две группы протонов с химическим сдвигом δ . Пусть первая группа содержит два спина, а вторая — один. При отсутствии спин-спинового взаимодействия спектр протонов жидкости состоял бы из двух линий с соотношением интенсивностей 2 : 1, расположенных на расстоянии $\frac{\gamma}{2\pi} (\sigma_1 - \sigma_2) H_0$ гц. Взаимодействие состоит в том, что в точках расположения ядер одной группы действует дополнительное поле, определяемое ориентацией спинов в другой.

В каждый данный момент времени в половине (если пренебречь небольшим различием, обусловленным бальмановским распределением) всего числа молекул спин второй группы ориентирован вдоль поля, а в другой половине — против него. В результате в половине всех молекул на ядра первой группы будет действовать дополнительное поле одного знака, а в другой — противоположного, и линия протонов первой группы

расщепится на две линии равной интенсивности с расстоянием $J/2\pi$. С другой стороны, ядра первой группы могут образовывать четыре равновероятные ориентации относительно поля:

$\uparrow\uparrow \quad \uparrow\downarrow \quad \downarrow\uparrow \quad \downarrow\downarrow$

Поэтому под влиянием протонов первой группы спектр протонов второй расщепится на три линии с относительными интенсивностями 1 : 2 : 1 и с расстоянием $J/2\pi$ между соседними линиями (рис. 4).

Описанная картина оказывается справедливой при малых величинах постоянной спин-спиновой взаимодействия J по сравнению с химическим сдвигом

$$\delta = \gamma (\sigma_1 - \sigma_2) H_0$$

При увеличении энергии спин-спиновой взаимодействия ядра в неэквивалентных группах начинают вести себя как связанные системы и картина спектра еще более усложняется.

Таким образом, анализ и интерпретация спектра в жидкостях со сложными молекулами относительно нетрудны при небольшом числе взаимодействующих групп неэквивалентных ядер и при малых отношениях J/δ . В более сложных случаях описание спектров требует применения квантово-механических расчетов.

Задача расчета спектра обычно состоит в определении собственных значений энергии системы (по данным химическим сдвигам и постоянным спин-спиновой взаимодействия), в вычислении резонансных частот переходов между найденными уровнями энергии и в нахождении вероятностей перехода под действием внешнего возбуждающего поля.

Рассмотрим методику расчета спектра на примере молекулы, содержащей два однотипных неэквивалентных ядра А и В со спиновым числом $1/2$.

Предполагается, что других магнитных ядер молекула не содержит.

Первый шаг расчета состоит в составлении оператора полной энергии системы.

Энергия взаимодействия ядер А и В с внешним полем равна

$$E_A = -\vec{\mu}_A \vec{H}_A = -\gamma (1 - \sigma_A) H_0 J_{zA} = -\omega_A J_{zA} \quad (\text{II-7})$$

$$E_B = -\vec{\mu}_B \vec{H}_B = -\gamma (1 - \sigma_B) H_0 J_{zB} = -\omega_B J_{zB}$$

Величины ω_A и ω_B представляют собой резонансные частоты ядер А и В в поле H_0 при отсутствии взаимодействия. Энергия взаимодействия равна

$$E_{AB} = -K \vec{\mu}_A \vec{\mu}_B = -\gamma^2 K \vec{J}_A \vec{J}_B = -J \hbar^{-1} \vec{J}_A \vec{J}_B \quad (\text{II-8})$$

Поэтому оператор полной энергии взаимодействующей системы будет иметь вид

$$\mathcal{H} = -(\omega_A I_{zA} + \omega_B I_{zB} + J \hbar^{-1} I_A I_B) \quad (\text{II-9})$$

Следующий шаг расчета состоит в отыскании собственных значений и собственных функций оператора \mathcal{H} .

Выше мы видели, что для описания состояний системы двух спинов могут быть использованы функции $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ и $\beta\beta$.

Действуя оператором \mathcal{H} на эти функции по описанным ранее (стр. 61) правилам, получим:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}(\alpha\alpha) &= -\frac{1}{2} \hbar \left(\omega_A + \omega_B + \frac{1}{2} J \right) \alpha\alpha \\ \mathcal{H}(\alpha\beta) &= -\frac{1}{2} \hbar \left(\omega_A - \omega_B - \frac{1}{2} J \right) \alpha\beta - \frac{1}{2} \hbar J \beta\alpha \\ \mathcal{H}(\beta\alpha) &= -\frac{1}{2} \hbar \left(-\omega_A + \omega_B - \frac{1}{2} J \right) \beta\alpha - \frac{1}{2} \hbar J \alpha\beta \\ \mathcal{H}(\beta\beta) &= -\frac{1}{2} \hbar \left(-\omega_A - \omega_B + \frac{1}{2} J \right) \beta\beta \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-10})$$

Мы видим, что функции $\alpha\alpha = \psi_1$ и $\beta\beta = \psi_4$ уже являются собственными функциями оператора \mathcal{H} с собственными значениями

$$\begin{aligned} E_1 &= -\frac{1}{2} \hbar \left(\omega_A + \omega_B + \frac{1}{2} J \right) \\ E_4 &= -\frac{1}{2} \hbar \left(-\omega_A - \omega_B + \frac{1}{2} J \right) \end{aligned} \quad (\text{II-11})$$

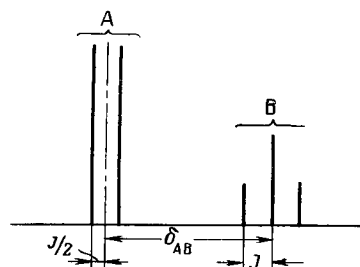


Рис. 4.
Спектр молекулы A_2B_1 , обусловленный наличием химического сдвига и слабого спин-спиновой взаимодействия между ядрами группы А и группы В.

Две другие собственные функции ищем в виде линейных комбинаций функций $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$:

$$\psi = a \cdot \alpha\beta + b \cdot \beta\alpha \quad (\text{II-12})$$

при

$$|a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (\text{II-13})$$

Так как ψ есть собственная функция \mathcal{H} , то должно быть

$$\mathcal{H}\psi = E\psi$$

где E — собственное значение оператора \mathcal{H} .

Действуя оператором \mathcal{H} на ψ и используя при этом второе и третье соотношения из системы (II-10), получим:

$$a \left[-\frac{1}{2} \hbar \left(\omega_A - \omega_B - \frac{1}{2} J \right) \alpha\beta - \frac{1}{2} \hbar J \beta\alpha \right] + \\ + b \left[-\frac{1}{2} \hbar \left(-\omega_A + \omega_B - \frac{1}{2} J \right) \beta\alpha - \frac{1}{2} \hbar J \alpha\beta \right] = E [a \cdot \alpha\beta + b \cdot \beta\alpha]$$

Приравнявая коэффициенты при одноименных функциях в правой и левой частях равенств, будем иметь

$$\begin{cases} a \left[\left(\omega_A - \omega_B - \frac{1}{2} J \right) + \frac{2E}{\hbar} \right] + bJ = 0 \\ aJ + b \left[\left(-\omega_A + \omega_B - \frac{1}{2} J \right) + \frac{2E}{\hbar} \right] = 0 \end{cases} \quad (\text{II-14})$$

Эта система линейных однородных уравнений имеет решение, если ее определитель равен нулю. Отсюда находят искомые собственные значения оператора энергии:

$$\begin{aligned} E_2 &= \frac{1}{2} \hbar \left(\frac{1}{2} J - \sqrt{\delta^2 + J^2} \right) \\ E_3 &= \frac{1}{2} \hbar \left(\frac{1}{2} J + \sqrt{\delta^2 + J^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{II-15})$$

а затем из уравнений (II-14) с учетом условия (II-13) определяются a , b и собственные функции:

$$\begin{aligned} \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{1+Q^2}} (\alpha\beta + Q\beta\alpha) \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{1+Q^2}} (Q\alpha\beta - \beta\alpha) \end{aligned} \quad (\text{II-16})$$

где

$$\delta = \omega_A - \omega_B \quad \text{и} \quad Q = \frac{J}{\delta + \sqrt{\delta^2 + J^2}} \quad (\text{II-17})$$

Таким образом, рассматриваемая система имеет четыре собственных состояния, отвечающих четырем возможным значениям энергии.

Последний шаг расчета состоит в вычислении вероятностей переходов между различными состояниями под действием возбуждающего поля:

$$H_x = H_1 \cos \omega t; \quad H_y = -H_1 \sin \omega t$$

Пользуясь изложенной ранее (стр. 65) теорией возмущений, можно показать ⁶, что вероятность перехода $\psi_j \rightarrow \psi_i$ в единицу времени, сопровождающегося поглощением энергии этого поля, равна

$$Q_{ji} = \frac{1}{4} \omega_i^2 |\psi_i^* \mathbf{I}^- \psi_j|^2 \quad (\text{II-18})$$

где

$$\mathbf{I}^- = (\mathbf{I}_{xA} + \mathbf{I}_{xB}) - j(\mathbf{I}_{yA} + \mathbf{I}_{yB}) \quad (\text{II-19})$$

и переходы происходят при частотах возбуждающего поля

$$\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar} \quad (\text{II-20})$$

Действуя оператором \mathbf{I}^- на функции $\alpha\alpha$, ψ_2 , ψ_3 и $\beta\beta$ и учитывая соотношения (II-16), найдем:

$$\begin{aligned} \mathbf{I}^- (\alpha\alpha) &= \hbar (\alpha\beta + \beta\alpha) = \hbar \left(\frac{1+Q}{\sqrt{1+Q^2}} \psi_2 + \frac{Q-1}{\sqrt{1+Q^2}} \psi_3 \right) \\ \mathbf{I}^- (\psi_2) &= \hbar \frac{Q+1}{\sqrt{1+Q^2}} \beta\beta \\ \mathbf{I}^- (\psi_3) &= \hbar \frac{Q-1}{\sqrt{1+Q^2}} \beta\beta \\ \mathbf{I}^- (\beta\beta) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II-21})$$

Из этих выражений с помощью (II-18) можно найти искомые вероятности переходов.

Вычисление этих вероятностей позволяет установить, какие переходы будут вообще возможными, т. е. на каких частотах

будут наблюдаться резонансные линии в данном поле. Кроме того, в большинстве случаев можно считать, что интенсивность линии на данной резонансной частоте пропорциональна вероятности соответствующего перехода.

Результаты вычислений для рассматриваемой системы можно записать в виде следующей таблицы (где $R = \sqrt{\delta^2 + J^2}$):

Переход	Резонансная частота возбуждающего поля	Интенсивность линии поглощения
$\psi_1 \rightarrow \psi_3$	$(\omega_A + \omega_B + R + J)/2$	$(Q-1)^2/4 (Q^2+1)$
$\psi_2 \rightarrow \psi_4$	$(\omega_A + \omega_B + R - J)/2$	$(Q+1)^2/4 (Q^2+1)$
$\psi_1 \rightarrow \psi_2$	$(\omega_A + \omega_B - R + J)/2$	$(Q+1)^2/4 (Q^2+1)$
$\psi_3 \rightarrow \psi_4$	$(\omega_A + \omega_B - R - J)/2$	$(Q-1)^2/4 (Q^2+1)$

При отсутствии спин-спинового взаимодействия ($J = 0$) спектр состоит из двух линий. При конечных J он содержит четыре линии, расположенные симметрично относительно среднего значения частот резонанса ядер А и В. С увеличением J (или уменьшением δ) интенсивность крайних линий падает, а интенсивность средних растет, причем средние линии сближаются, а крайние расходятся. При очень больших J (или очень малых δ) спектр переходит в одну линию (рис. 5).

Расчет спектров более сложных молекул в принципе производится аналогично. Пусть молекула имеет N ядер со спиновым числом $1/2$ и пусть ω_j — резонансная частота j -го ядра, а J_{jk} — постоянная спин-спиновой взаимодействия j -го ядра с ядром k .

Для такой системы оператор энергии имеет вид

$$\mathcal{H} = - \left[\sum_{j=1}^N \omega_j \mathbf{I}_{zj} + \sum_{j>k} J_{jk} \mathbf{I}_j \mathbf{I}_k \right]$$

При построении матричного представления оператора \mathcal{H} в качестве базисных функций используются функции-произведения, состоящие из N сомножителей. В этих функциях каждому ядру ставится в соответствие определенный сомножитель. Оператор данного ядра действует только на свой сомножитель. Для системы из N ядер со спиновым числом $1/2$ всего таких

функций будет $n = 2^N$. Например, для системы из трех спинов базисные функции будут иметь вид

aaa баа
 ааβ βαβ
 аβα ββα
 аββ βββ

Для нахождения матричного представления действуют оператором на каждую из базисных функций. Результатом такого действия будет всегда сумма, состоящая из тех же функций, умноженных на некоторые коэффициенты:

$$\mathcal{H}\psi_j = \sum_{k=1}^n a_{kj} \psi_k$$

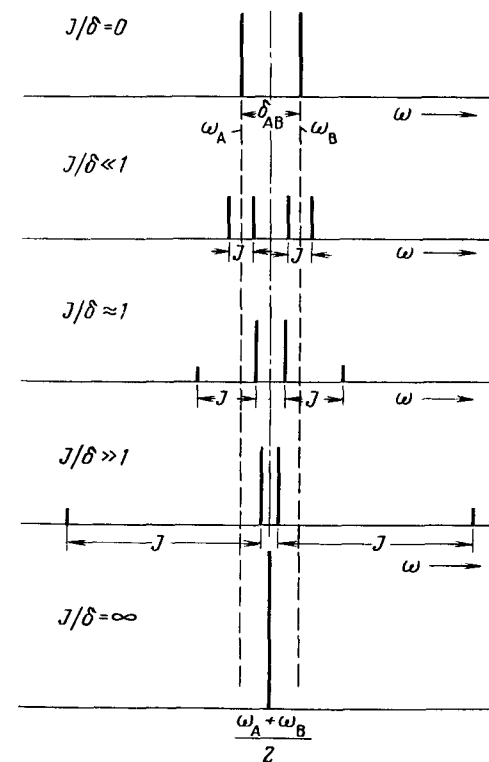


Рис. 5.
Спектры двухспиновой системы при различных отношениях J/δ .

Умножая это выражение слева на любую из базисных функций, например ψ_m^* , получают матричный элемент оператора, стоящий на m -й строке и в j -м столбце:

$$\psi_m^* \mathcal{H} \psi_j = a_{mj}$$

При этом считается, что произведения одинаковых базисных функций равны единице ($\psi_m^* \psi_m = 1$), а произведения различных — равны нулю ($\psi_m^* \psi_k = 0$ при $m \neq k$).

Таким образом находят все матричные элементы оператора энергии. Собственные значения оператора энергии находят из уравнения (I-14).

После раскрытия определителя (I-14) получается алгебраическое уравнение степени $n = 2^N$ относительно E_i . Оно имеет n корней, являющихся искомыми собственными значениями оператора. В простых случаях это уравнение может распадаться на ряд уравнений более низких степеней. В более сложных случаях приходится прибегать к расчету спектров на счетных машинах.

Для вычисления вероятностей переходов между уровнями пользуются формулой (II-18), в которой оператор Γ равен сумме соответствующих операторов для каждого ядра:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^N \Gamma_i = \sum_{i=1}^N (\mathbf{I}_{xi} - j\mathbf{I}_{yi})$$

С прежними оговорками вероятности переходов выражают относительные интенсивности линий, а разности энергий пар уровней, между которыми совершается переход, деленные на приведенную постоянную Планка, определяют частоты резонанса, т. е. положение линий в спектре.

Из изложенного следует, что структура спектра зависит от числа групп неэквивалентных ядер, чисел эквивалентных ядер в группах и отношения постоянных спин-спинового взаимодействия к химическим сдвигам для каждой пары групп.

Для удобства классификации различных спектров применяют следующую систему обозначений. Группы неэквивалентных однотипных ядер, у которых химический сдвиг и постоянная спин-спинового взаимодействия — величины одного порядка, обозначают первыми буквами алфавита, указывая нижним индексом у каждой буквы число ядер в группе (AB, A₂B, A₃B, A₂B₂ и т. д.). Символами X, Y, Z обозначают те ядра, резонансная частота которых далека (в сравнении с J) от резонансной

частоты ядра A либо в силу относительно большого химического сдвига, либо ввиду разницы в гиромангнитных отношениях.

Спектры типичных систем (AB, A₂B, A₃B, A₂B₂, A₃B₂ и т. п.) рассчитаны, и данные о них можно найти в литературе⁶.

Ширина резонансных линий и времена релаксации. Как уже отмечалось, вследствие большой свободы и интенсивности внутримолекулярного движения в жидкостях внутренние постоянные магнитные поля усредняются до нуля. В связи с этим справедливы допущения, сделанные ранее (см. стр. 44), и сигнал поглощения может быть описан функцией ν , соответствующей стационарному решению уравнений Блоха (I-88).

В условиях слабого насыщения

$$\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$$

сигнал пропорционален функции формы линии $g(\omega)$, которая, как следует из изложенного на стр. 48, является в этом случае нормированной функцией Лоренца:

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \cdot \frac{1}{1 + (\Delta\omega T_2)^2} \quad (\text{II-22})$$

Ширина резонансной линии $\delta\omega$, определяемая как расстояние между ее точками на полувысоте, равна

$$\delta\omega = \frac{2}{T_2} \quad (\text{II-23})$$

Для молекулы, состоящей из пары однотипных ядер, энергетический спектр $I_z(\omega)$, от которого зависит T_2 , определяется флуктуацией эффективной продольной компоненты внутреннего поля:

$$h = \pm \frac{3}{4} \gamma \hbar z^3 Y_0 \quad (\text{II-24})$$

Функция корреляции этой компоненты может быть записана в виде

$$\varphi_z(\tau) = \frac{9}{16} \overline{\gamma^2 \hbar^2 Y_0(t) Y_0(t + \tau)} \quad (\text{II-25})$$

Если рассматривать молекулу, как жесткую сферу, совершающую случайные вращения в среде с вязкостью η при температуре T , то можно показать ⁵, что φ_z зависит от τ по экспоненциальному закону:

$$\varphi_z(\tau) = \frac{9}{16} \gamma^2 \hbar^2 |Y(0)|^2 e^{-|\tau|/\tau_K} \quad (\text{II-26})$$

где

$$\tau_K = \frac{4\pi\eta r^3}{3kT} \quad (\text{II-27})$$

Величина τ_K , называемая временем корреляции стохастического процесса, представляет собой время, в течение которого внутренние статистические связи, характеризующие процесс, ослабевают в e раз.

Усредняя $|Y_0|^2$ по всем значениям угла θ и вычисляя энергетический спектр $I(\omega)$ функции (II-26) по формуле (I-50), получим:

$$I_z(\omega) = \frac{9}{10} \hbar^2 \gamma^2 r^{-6} \frac{\tau_K}{1 + (\omega\tau_K)^2} \quad (\text{II-28})$$

Поэтому для ширины линии, обусловленной только спин-спиновым взаимодействием, получим:

$$\delta\omega = \gamma^2 I_z(0) = \frac{9}{10} \hbar^2 \gamma^4 r^{-6} \tau_K \quad (\text{II-29})$$

Например, для воды при 20°C ($\eta = 10^{-2}$ пз, $\tau = 1,5 \cdot 10^{-8}$ сек) найдем: $\tau_K = 3 \cdot 10^{-12}$ сек; $\delta\omega = 0,15$ рад/сек ($= 0,05$ гу).

Когда уширение линии за счет диполь-дипольного взаимодействия мало, нужно учитывать и второй член в выражении (I-63) для T_2 , равный $1/2 T_1$. Таким образом, дополнительное уширение линии вызывается спин-решеточной релаксацией и составляет величину порядка $1/T_1$.

Время релаксации T_1 для пары взаимодействующих спинов, определяется соотношением (см. также стр. 70):

$$\frac{1}{T_1} = 2w_{21} = \frac{9}{8} \gamma^4 \hbar^2 \left[I_1(\omega_0) + \frac{1}{2} I_2(2\omega_0) \right]$$

где $I_1(\omega)$ и $I_2(\omega)$ — энергетические спектры функций Y_1 и Y_2 .

По аналогии с предыдущим функции корреляции этих случайных величин можно представить в виде

$$\varphi_1(\tau) = |Y_1|^2 e^{-|\tau|/\tau_K}$$

$$\varphi_2(\tau) = |Y_2|^2 e^{-|\tau|/\tau_K}$$

в связи с чем, усредняя $|Y_1|^2$ и $|Y_2|^2$ по всем значениям углов θ и φ и вычисляя энергетические спектры, получим:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{10r^6} \left[\frac{\tau_K}{1 + (\omega_0\tau_K)^2} + \frac{2\tau_K}{1 + (2\omega_0\tau_K)^2} \right] \quad (\text{II-30})$$

Зависимость $1/T_1$ от времени корреляции τ_K показана на рис. 6. При малых τ_K величина $1/T_1$ совпадает с шириной линии $\delta\omega$, определяемой только спин-спиновым взаимодействием.

При больших временах корреляции допущения, сделанные ранее (см. стр. 44), становятся сомнительными, так как функция корреляции (II-25) убывает при этом недостаточно быстро. В этом случае для расчета ширины линии можно воспользоваться следующими соображениями. В уширении линии участвуют все компоненты спектра $I_z(\omega)$ с частотами, близкими к нулевым. Можно считать, что границей учитываемых частот будут частоты, примерно равные самой ширине линии (выраженной в единицах частоты). Поэтому примем, что среднее значение квадрата ширины линии $(\delta H)^2$ в единицах напряженности поля должно равняться сумме компонент этого спектра в пределах частот $\pm \gamma\delta H/2$:

$$(\delta H)^2 = \int_{-\gamma\delta H/2}^{\gamma\delta H/2} I_z(\omega) d\omega \quad (\text{II-31})$$

Выражая ширину линии в единицах частоты, получим:

$$(\delta\omega)^2 = \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{10r^6} \int_{-\delta\omega/2}^{\delta\omega/2} \frac{\tau_K d\omega}{1 + (\omega\tau_K)^2} = \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{5r^6} \operatorname{arctg} \frac{\delta\omega\tau_K}{2} \quad (\text{II-32})$$

При малых значениях τ_K ($\delta\omega\tau_K \ll 1$) полученное выражение совпадает с (II-29). Однако при больших временах корреляции

(большая вязкость исследуемой жидкости, низкие температуры) ширина линии перестает зависеть от времени корреляции.

Форма линии в этих рассуждениях остается, конечно, неопределенной, однако ее можно по-прежнему описать функцией Лоренца, положив $T_2 = 2/\delta\omega$.

Обменные процессы. Кроме указанных выше факторов, ограничивающих сужение резонансных линий и возможность наблюдения тонкой структуры спектров, искажение спектров может происходить за счет обменных процессов. Такими процессами могут быть процессы обмена однотипными ядрами, находящимися в химически неэквивалентных положениях, и процессы обмена эквивалентными ядрами между одинаковыми молекулами.

Предположим, что имеет место обмен ядер между положениями А и В, и пусть τ_A и τ_B — средние времена пребывания ядра

в каждом из состояний (времена жизни). Вероятности пребывания его в этих состояниях будут ⁷:

$$P_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B} \quad P_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B} \quad (\text{II-33})$$

Если времена жизни τ_A и τ_B велики в сравнении с $(\omega_A - \omega_B)^{-1}$, т. е. если обмен происходит медленно, то спектр состоит из двух узких линий на частотах ω_A и ω_B .

При увеличении скорости обмена от малых ее значений оба сигнала уширяются и постепенно сближаются. При

$$\frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} = \frac{\omega_A - \omega_B}{\sqrt{2}} \quad (\text{II-34})$$

сигналы сливаются в один широкий сигнал (рис. 7).

При дальнейшем повышении скорости обмена линия постепенно сужается.

Если обмен идет быстро, т. е. если величины τ_A и τ_B малы по сравнению с величиной, обратной химическому сдвигу, то спектр сливается в одну линию, наблюдаемую на частоте

$$\omega = P_A\omega_A + P_B\omega_B \quad (\text{II-35})$$

и имеющую ширину

$$\delta\omega = P_A\delta\omega_A + P_B\delta\omega_B \quad (\text{II-36})$$

Примером быстрого обмена может служить обмен протонами молекул H_2O и гидроксильных групп в CH_3COOH . Результатом быстрого обмена в этом случае является слияние резонансных линий протонов H_2O и гидроксильных групп CH_3COOH в одну линию и линейная зависимость сдвига результирующего пика от концентрации CH_3COOH . Второй тип обменных процессов заключается в том, что обмениваются эквивалентные ядра между одинаковыми молекулами.

Предположим, что между молекулами типа A_2B происходит обмен ядер, принадлежащих группам В. В отсутствие обмена два ядра группы А расщепляют линию группы В на 3 компонента и спектр этой группы представляет собой триплет. При быстром обмене ядер группы В они присоединяются к молекулам, имеющим с равной вероятностью любое из возможных состояний спинов в группе А. В результате спектр сливается в синглет, расположенный на месте средней линии прежнего триплета. Примером этого типа обменных процессов является обмен протонов между группами ОН в этиловом спирте в присутствии небольшого количества соляной кислоты.

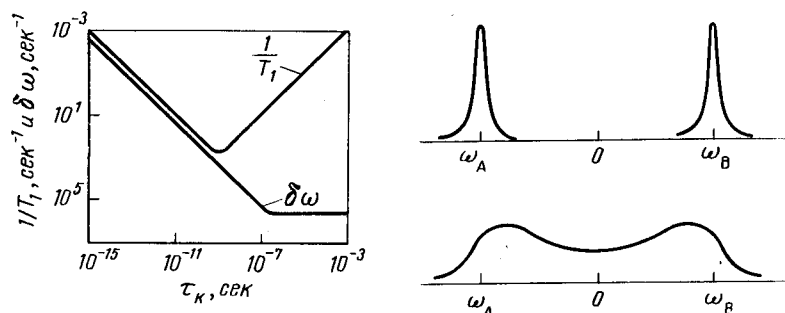


Рис. 6.
Зависимость ширины линии $\delta\omega$ и обратной величины времени релаксации $1/T_1$ от времени корреляции τ_k .

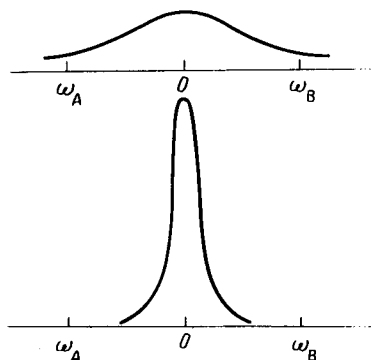


Рис. 7.
Форма линии спектра ЯМР при различных скоростях обмена ядер между двумя неэквивалентными положениями.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ЯМР ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В твердых телах свобода теплового движения молекул резко ограничена, вследствие чего затрудняется обмен энергией между спин-системой и молекулярной системой. Поэтому продольные времена релаксации T_1 должны быть весьма большими и, как показывает расчет, должны превышать времена релаксации для жидкостей на несколько порядков. Однако экспериментально наблюдаемые времена релаксации для кристаллических твердых тел оказываются существенно меньше тех величин, которые можно было бы ожидать для решетки данного строения. Это несоответствие можно объяснить, по-видимому, лишь наличием парамагнитных примесей. С другой стороны, в твердых телах, содержащих реориентирующиеся группы ядер или реориентирующиеся молекулы, эти процессы реориентации вполне удовлетворительно объясняют величины экспериментально наблюдаемых времен релаксации вплоть до весьма низких температур.

Ширина резонансных линий для твердых тел оказывается, как правило, весьма большой, так как из-за ограниченности свободы движения молекул магнитные поля дипольного взаимодействия практически не усредняются. Поэтому во многих случаях твердое тело можно рассматривать как жесткую систему неподвижных магнитных моментов. Распределение спинов в этой системе и будет определять форму резонансной линии.

Иногда по этой форме можно получить информацию о строении кристаллической решетки твердого тела.

Простейшим случаем расчета формы резонансной линии в твердом теле является такой, когда взаимодействующие магнитные моменты образуют хорошо изолированные пары. Как было показано, взаимодействие сводится к тому, что в каждой паре один спин создает в точке расположения другого дополнительное внутреннее поле

$$h = \pm \frac{3}{4} \gamma \hbar r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{II-37})$$

Если тело представляет собой кристалл, в котором линии, соединяющие ядра в парах, образуют одинаковые углы θ по отношению к полю, то спектр такого кристалла будет состоять из двух линий, уширенных межмолекулярным взаимодействием. Если частота возбуждающего поля постоянна $\omega = \omega_0$, то эти линии наблюдаются при значениях внешнего поля H

$$H = \frac{\omega_0}{\gamma} \pm \frac{3}{4} \gamma \hbar r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (\text{II-38})$$

Расстояние между линиями зависит от ориентации кристалла в поляризующем поле. При $3 \cos^2 \theta = 1$ линии сливаются в одну, а при $\cos^2 \theta = 0$ расстояние между линиями максимально и равно $3 \gamma \hbar r^{-3}$.

По этому спектру можно определить расстояние между атомными ядрами.

Если рассматриваемое тело является поликристаллическим, т. е. если всевозможные направления от одного ядра к другому равновероятны, то, пренебрегая межмолекулярным взаимодействием, можно рассчитать форму линии.

Предположим, что все пары ядер $B_1 - B_2$ собраны так, что ядра B_1 находятся в начале координат. Тогда ядра B_2 будут равномерно распределены на поверхности шара. Если число ядер — N , то на единицу поверхности придется $N (4\pi r^2)^{-1}$ ядер. Число ядер B_2 (т. е. число исследуемых пар), для которых угол θ заключен в пределах $\theta \pm \frac{d\theta}{2}$, будет равно площади шарового пояса $2\pi r^2 \sin \theta d\theta$, умноженной на число ядер, приходящихся на единицу поверхности:

$$dN = N (4\pi r^2)^{-1} 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} N \sin \theta d\theta$$

Относительная доля этих ядер составляет

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \quad (\text{II-39})$$

С другой стороны [по определению функции $g(h)$], эта доля должна быть $g(h) dh$. Поэтому

$$g(h) = \frac{1}{2} \sin \theta \frac{d\theta}{dh} = -\frac{1}{2} \frac{d \cos \theta}{dh} \quad (\text{II-40})$$

Используя уравнение (II-37), найдем

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{1}{3} \left(1 \pm \frac{h}{\frac{3}{2} \mu_z r^{-3}} \right)}$$

Дифференцируя последнее выражение и подставляя в уравнение (II-39), получаем:

$$g(h) = (6 \sqrt{3} r^{-3})^{-1} \left(1 \pm \frac{h}{\frac{3}{2} \mu_z r^{-3}} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{II-41})$$

Форма этой линии изображена на рис. 8. Расстояние между ее максимумами равно

$$\Delta h = 3 \mu_z r^{-3}$$

В действительности межмолекулярное взаимодействие приводит к сглаживанию этой формы, и она будет иметь вид кривой, обозначенной на том же рисунке пунктиром.

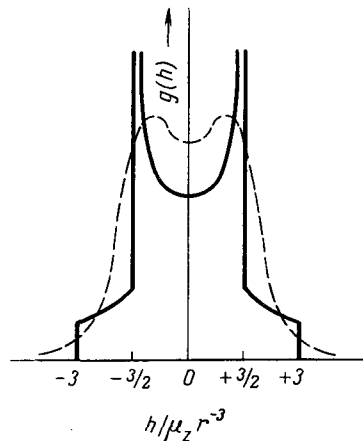


Рис. 8.

Теоретическая форма линии спектра ЯМР, обусловленная прямым взаимодействием пары неподвижных спинов. Пунктиром показана экспериментальная линия ЯМР, наблюдаемая для кристалла вещества с изолированными парами ядер.

Подобным же образом может быть рассчитана форма линии для простейших комбинаций из трех и четырех ядер. Однако в более общих случаях вычисления становятся слишком громоздкими. Поэтому для характеристики резонансной линии часто пользуются моментом второго порядка функции, описывающей форму резонансной линии, представляющим собой попросту среднее значение квадрата напряженности внутреннего поля (для упрощения это понятие часто называют «вторым моментом линии» и обозначают ΔH_2^2).

В общем случае моментом n -го порядка функции распределения $g(h)$ называется выражение

$$\Delta H_n^n = \int_{-\infty}^{\infty} h^n g(h) dh \quad (\text{II-42})$$

Наиболее просто можно рассчитать второй момент. Он, конечно, не дает представления о форме линии, но является важной характеристикой спектра.

Предположим, что в монокристалле магнитные моменты образуют одинаковые изолированные группы из N ядер. Пренебрегая межмолекулярным взаимодействием, будем учитывать только взаимодействие внутри группы.

По определению, момент второго порядка есть среднее значение квадрата напряженности внутреннего поля, действующего на ядра рассматриваемой группы. Суммарное поле, действующее на ядро j , со стороны всех остальных ядер группы равно

$$h_j = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \frac{3}{2} \mu_{zh} r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) \quad (\text{II-43})$$

Среднее значение квадрата напряженности поля, действующего на ядро, составит:

$$\bar{h}_j^2 = \left[\sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \frac{3}{2} \mu_{zh} r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) \right]^2 \quad (\text{II-44})$$

где черта означает усреднение по всем группам ядер.

При возведении суммы в квадрат получаются квадраты всех членов и всевозможные их произведения попарно. Среднее значение суммы парных произведений при усреднении по различным группам обратится в нуль, так как каждое из них будет встречаться практически одинаково часто как с одним, так и с другим знаком. Следовательно:

$$\bar{h}_j^2 = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \frac{9}{16} \mu_{zh}^2 r_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 \quad (\text{II-45})$$

Наконец, среднее значение квадрата напряженности внутреннего поля, взятое по всем ядрам группы, т. е. момент второго порядка функции $g(h)$, будет:

$$\Delta H_2^2 = \frac{\sum_{j=1}^N \bar{h}_j^2}{N} = \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \frac{9 \mu_{zh}^2 r_{jk}^{-6}}{16N} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1)^2 \quad (\text{II-46})$$

Моменты второго порядка рассчитаны для многих кристаллических структур, и данные о них можно найти в соответствующей литературе.

В случае поликристаллической структуры выражение для ΔH_2^2 нужно усреднить по всевозможным значениям углов θ_{jh} , имея в виду, что число пар с одинаковым углом будет пропорционально, как указывалось выше, величине $\frac{1}{2} \sin \theta d\theta$. Тогда

$$\overline{(3 \cos^2 \theta - 1)^2} = \frac{1}{2} \int_0^\pi (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta d\theta = \frac{4}{5} \quad (\text{II-47})$$

Второй момент для поликристаллического тела будет равен

$$\Delta H_2^2 = \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \frac{9 \gamma^2 \hbar^2 r_{jk}^{-6}}{20N} \quad (\text{II-48})$$

Если в рассматриваемую группу, кроме N резонирующих ядер, входят другие атомные ядра или магнитные моменты иного рода (парамагнитные ионы, радикалы), то необходимо учесть их вклад в момент второго порядка. Этот вклад для произвольных магнитных моментов может быть вычислен по формуле

$$\Delta H_2^2 = \frac{4}{15} N^{-1} \sum_{j=1}^N \sum_{f=1}^M \mu_j^2 r_{jf}^{-6} \quad (\text{II-49})$$

где μ_j^2 — квадрат длины вектора магнитного момента;
 M — число «посторонних» магнитных моментов.

Полученные соотношения носят название формул Ван-Флека и широко применяются для практических расчетов.

Кроме рассмотренных предельных случаев одинаковой и совершенно беспорядочной ориентации межъядерных векторов, могут быть промежуточные структуры, у которых молекулы ориентированы вдоль некоторой оси (волокна) или в плоскости (пленки). Изложенная методика расчета может быть использована и в этих случаях.

Выше было сказано, что точный расчет формы резонансной линии практически невозможен. Однако иногда бывает удобно аппроксимировать наблюдаемые кривые с помощью математических уравнений. Наиболее употребительными являются уравнения гауссовой и лоренцевой кривых, имеющие вид

$$g_{\Gamma}(h) = \frac{1}{b \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{h^2}{2b^2}}; \quad g_{\text{Л}}(h) = \frac{1}{\pi b} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{h}{b}\right)^2}$$

Приведенные уравнения обеих кривых нормированы, т. е. для каждой выполняется условие

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(h) dh = 1$$

Обе линии представляют собой колоколообразные кривые, характеризуемые единственным параметром b и имеющие максимум при $h = 0$.

Для гауссовой кривой величина b^2 просто равна моменту второго порядка:

$$\Delta H_2^2 = \int_{-\infty}^{\infty} h^2 g_{\Gamma}(h) dh = b^2$$

К лоренцевой кривой понятие момента второго порядка неприменимо, так как соответствующий интеграл расходится. Зато параметр b простым соотношением связан с шириной линии, определяемой как расстояние между максимумами ее производной:

$$\delta H_{\text{Л}} = \frac{2}{\sqrt{3}} b$$

Ширина гауссовой линии выражается через ее параметр так же просто:

$$\delta H_{\Gamma} = 2b$$

Во многих твердых телах молекулы или группы атомов могут иметь несколько эквивалентных положений равновесия, соответствующих минимуму потенциальной энергии. Переход из одного равновесного положения в другое не меняет структуры молекулы, но требует затраты того или иного количества энергии. Если энергия теплового движения решетки достаточно велика, то в таких твердых телах будут происходить реориентации молекул или групп атомов между эквивалентными положениями равновесия. Число реориентаций в единицу времени зависит от величины потенциального барьера E между равновесными положениями и от температуры T и определяется соотношением

$$f = f_{\infty} e^{-E/RT} \quad (\text{II-50})$$

где f_{∞} — число реориентаций в единицу времени при очень высокой температуре;

R — газовая постоянная.

Если атомные ядра, для которых наблюдается спектр ядерного магнитного резонанса, входят в такие реориентирующиеся

группы, то спектр будет отличаться от спектра неподвижной структуры.

Рассмотрим снова пару изолированных ядер, реориентирующихся относительно некоторой оси, образующей угол θ' с направлением поля H_0 . Межъядерный вектор \vec{r} имеет в этом случае постоянную длину и образует неизменный угол γ с осью реориентации, так что при реориентации он перемещается по поверхности конуса (рис. 9).

При реориентации будет меняться угол θ между направлением поля и направлением межъядерного вектора. Поэтому компонента диполь-дипольного взаимодействия [см. уравнение (II-37)] будет переменной.

Из треугольника AOB и ABC на рис. 9, дважды используя теорему косинусов, получим:

$$\cos \theta = \cos \gamma \cos \theta' - \sin \gamma \sin \theta' \cos \varphi \quad (\text{II-51})$$

где φ — угол поворота межъядерного вектора.

Подставляя это выражение в (II-37), найдем:

$$h = \frac{3}{4} \mu_z r^{-3} [(3 \cos^2 \theta' - 1)(3 \cos^2 \gamma - 1) - 3 \sin 2\gamma \sin 2\theta' \cos \varphi + 3 \sin^2 \gamma \sin^2 \theta' \cos 2\varphi] \quad (\text{II-52})$$

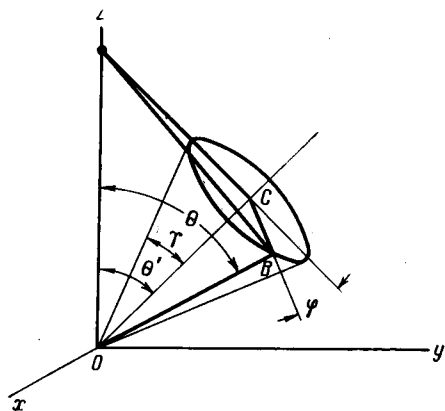


Рис. 9.

Движение межъядерного вектора OB относительно оси реориентации OC . Углы θ' и γ постоянны, углы φ и θ меняются со временем.

При реориентациях угол φ является случайной функцией времени, и поэтому в величину h могут вносить вклад нулевые и близкие к ним частоты спектров двух последних членов этого выражения. Если реориентации происходят очень быстро, то эти два члена эффективно усредняются, поэтому влиянием этих членов можно пренебречь. При этом спектр снова будет состоять из двух линий:

$$h = \frac{3}{4} \mu_z r^{-3} (3 \cos^2 \theta' - 1) \times (3 \cos^2 \gamma - 1) \quad (\text{II-53})$$

Если ось реориентации перпендикулярна межъядерному вектору ($\gamma = 90^\circ$), то выражение для h имеет вид:

$$h = \frac{3}{4} \mu_z r^{-3} (3 \cos^2 \theta' - 1)$$

т. е. спектр подобен спектру жесткой структуры, но имеет вдвое меньшую ширину.

Для монокристалла, содержащего идентичные изолированные группы молекул или атомов, реориентирующиеся относительно одной оси, с учетом (II-52) найдем:

$$h_j = \frac{3}{4} \mu_z (3 \cos^2 \theta' - 1) \left[\sum_{k=1}^N r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1) \right]$$

и, произведя процесс усреднения, аналогичный процессу при выводе формулы (II-45), получим:

$$\Delta H_2^2 = \frac{9}{64} \gamma^2 h^2 N^{-1} (3 \cos^2 \theta' - 1)^2 \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6} \quad (\text{II-54})$$

Мы видим, что по сравнению с жесткой структурой каждый член внутримолекулярного взаимодействия изменяется в $\frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta' - 1)^2$ раз.

Для поликристаллического образца, в котором распределение углов θ' изотропно, величину $(3 \cos^2 \theta' - 1)$ нужно заменить ее средним значением $4/5$. При этом

$$\Delta H_2^2 = \frac{9}{80} \gamma^2 h^2 N^{-1} \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6} \quad (\text{II-55})$$

Приведенные соотношения справедливы при достаточно быстрых реориентациях, т. е. для образцов при достаточно высокой температуре.

При малых скоростях реориентаций необходимо учитывать вклад в величину h упомянутых выше компонент. При этом по аналогии с расчетом ширины линии в жидкостях можно получить зависимость момента второго порядка по скорости реориентации (или от температуры) в виде

$$(\Delta H_2^2)_f = (\Delta H_2^2)_\infty + [(\Delta H_2^2)_0 - (\Delta H_2^2)_\infty] \arctg \frac{\gamma V(\Delta H_2^2)_f}{2\pi f} \quad (\text{II-56})$$

где $(\Delta H_2^2)_f$, $(\Delta H_2^2)_0$, $(\Delta H_2^2)_\infty$ — второй момент линии при частоте реориентации, для жесткой структуры и при очень высокой скорости реориентации, соответственно.

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В предыдущих разделах основные внешние факторы, определяющие явление ЯМР — напряженность поляризуемого поля H_0 , амплитуда возбуждающего поля H_1 и его частота ω , предполагались независимыми от времени. Если эти величины изменяются достаточно быстро, то в системе спинов возникают переходные процессы, которые сопровождают явление ядерного резонанса и часто используются в экспериментальной технике. К процессам этого рода относятся в первую очередь эффекты быстрого прохождения через резонансную область, модуляционные эффекты и спиновое эхо.

Основной задачей ЯМР-эксперимента является исследование формы линии поглощения, т. е. регистрация зависимости поглощаемой мощности от расстройки поля. Это осуществляется обычно путем непрерывного измерения сигнала поглощения ν при медленном изменении поля H_0 в области резонанса.

Анализ, проведенный на основании решения уравнений Блоха (I-88) в условиях слабого насыщения ($\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$), показывает, что переходные процессы в системе спинов отсутствуют и наблюдаемый сигнал соответствует истинной форме линии, если скорость изменения поля удовлетворяет неравенству:

$$\frac{dH_0}{dt} \ll \gamma (\delta H)^2$$

Это неравенство называют условием *медленного прохождения резонансной области*.

Если условие медленного прохождения не выполняется, то наблюдаемый сигнал искажается переходными процессами, что проявляется в виде возникающих непосредственно после прохождения центра резонансной области затухающих низкочастотных колебаний (*вигглей*) с убывающим периодом, форма которых приближенно может быть описана соотношением

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \cos \left(\frac{1}{2} \gamma \frac{dH_0}{dt} t^2 \right)$$

Весьма интересные эффекты возникают, если на постоянное поляризуемое поле положить переменную низкочастотную

синусоидальную составляющую. (Такой прием часто используется для повышения чувствительности и точности аппаратуры, регистрирующей спектры ЯМР, и называется модуляцией поляризуемого поля.) Если при этом частота модулирующей компоненты существенно превосходит ширину резонансной линии, выраженную в единицах частоты, то возникают модуляционные эффекты, заключающиеся в том, что для данной частоты ω возбуждающего поля резонанс может наступать не при единственном значении поляризуемого поля, равном ω/γ , а при ряде его значений, определяемых соотношением

$$H = \frac{\omega \pm k\omega_m}{\gamma} \\ (k = 0, 1, 2, \dots)$$

где ω_m — частота модулирующей компоненты.

Физическая сущность этих эффектов состоит в том, что если спин-система находится в поляризуемом поле H_0 , нерезонансном по отношению к частоте ω возбуждающего поля H_1 (т. е. если $\omega \neq \gamma H_0$), то она представляет собой колебательную систему с собственной частотой колебаний, близкой к $|\omega - \gamma H_0|$. Наложение модулирующей компоненты с частотой ω_m означает периодическое изменение собственной частоты колебаний спин-системы и может вызвать резонанс, если частота ω_m близка к расстройке поля $\omega - \gamma H_0$. Это явление аналогично так называемому параметрическому возбуждению резонанса в колебательных контурах. Если в уравнении Блоха положить

$$H_z = H_0 + H_m \cos \omega_m t$$

то решение этого уравнения, например, для составляющей вектора намагниченности M_x будет иметь вид

$$M_x = A(t) \cos \omega t + B(t) \sin \omega t$$

где $A(t)$ и $B(t)$ находятся из соотношения

$$B(t) + jA(t) = -\omega_1 M_0 T_2 \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{J_h(\beta) [1 - j(\Delta\omega + k\omega_m) T_2] J_n(\beta) e^{j(k-n)\omega_m t}}{1 + (\Delta\omega + k\omega_m)^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2 J_h^2(\beta)} \\ (II-57)$$

в котором $J_h(\beta)$ суть функции Бесселя первого рода параметра

$$\beta = \frac{\gamma H_m}{\omega_m}$$

Это выражение, справедливое при частоте модуляции большей, чем $1/T_1$, $1/T_2$ и ω_1 , показывает, что огибающие $A(t)$ и $B(t)$ высокочастотных колебаний поперечных компонент вектора намагниченности содержат составляющие, являющиеся гармониками частоты модуляции, причем их амплитуды суть сигналы поглощения и дисперсии, отнесенные к точкам поля $H = \frac{1}{\gamma}(\omega \pm k\omega_m)$.

При $k = 0$ получаются обычные условия резонанса. Сигналы, соответствующие $k = 0$, называются *центральными*. Для центральных сигналов при небольших индексах модуляции ($\beta \ll 1$), учитывая, что $J_1(\beta) = -J_{-1}(\beta)$, получим:

$$B_0(t) = -\frac{\omega_1 M_0 T_2 J_0(\beta)}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2 J_0^2(\beta)} [J_0(\beta) - 2J_1(\beta) \Delta\omega T_2 \sin \omega_m t] \quad (\text{II-58})$$

$$A_0(t) = \frac{\omega_1 M_0 T_2 J_0(\beta)}{1 + (\Delta\omega T_2)^2 + \omega_1^2 T_1 T_2 J_0^2(\beta)} [J_0 \Delta\omega T_2 - 2J_1(\beta) \sin \omega_m t] \quad (\text{II-59})$$

При названном условии постоянные составляющие огибающих $B(t)$ и $A(t)$ являются соответственно сигналами поглощения и дисперсии, соответствующими эффективному возбуждающему полю $\omega_1 J_0(\beta)$, с амплитудами, увеличенными в $J_0(\beta)$ раз. При $\beta = 0$ эти выражения переходят в обычные функции v и u (см. выражение I-88). Коэффициенты при переменных составляющих являются также сигналами поглощения и дисперсии, но с амплитудами, измененными в $2J_1(\beta)$ раз. Заметим, что в обеих огибающих переменные составляющие сдвинуты на 90° по фазе по отношению к фазе модулирующего поля ($H_m \cos \omega_m t$).

Сигналы, соответствующие значению $k = 1$ или $k = -1$, называются соответственно *первыми нижними* или *первыми верхними боковыми*. Обратим внимание на переменные составляющие этих сигналов при малых β , когда можно ограничиться учетом только первых гармоник модулирующей частоты.

Для $k = +1$ получим:

$$B_1(t) = -\frac{\omega_1 M_0 T_2 J_1(\beta)}{1 + (\Delta\omega + \omega_m)^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2 J_1^2(\beta)} \times \\ \times [(J_0 + J_2) \cos \omega_m t + (\Delta\omega + \omega_m) T_2 (J_0 - J_2) \sin \omega_m t] \quad (\text{II-60})$$

$$A_1(t) = \frac{\omega_1 M_0 T_2 J_1(\beta)}{1 + (\Delta\omega + \omega_m)^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2 J_1^2(\beta)} \times \\ \times [(\Delta\omega + \omega_m) T_2 (J_0 + J_2) \cos \omega_m t - (J_0 - J_2) \sin \omega_m t]$$

Амплитуды первых гармоник модулирующей частоты снова оказываются либо сигналами поглощения, либо сигналами дисперсии, наблюдаемыми при значении внешнего поля

$$H = H_0 - \frac{\omega_m}{\gamma}$$

Эффективное возбуждающее поле для этих сигналов равно $\omega_1 J_1(\beta)$, так что условие насыщения для них имеет вид

$$\omega_1^2 T_1 T_2 J_1^2(\beta) \gg 1$$

В одной и той же огибающей сигналы поглощения и дисперсии соответствуют разным фазам первой гармоники модулирующей частоты, в связи с чем при использовании надлежащих радиотехнических средств они могут регистрироваться независимо. Аналогичный вид имеют верхние боковые сигналы. Боковые сигналы практически отсутствуют при очень малых β . С увеличением β интенсивность их возрастает. При значительных величинах β начинают появляться вторые боковые сигналы ($k = \pm 2$).

Описанное явление используется в аппаратуре ЯМР для стабилизации резонансных условий и для калибровки спектров высокого разрешения. Расстояние между центральным и боковыми сигналами, равное частоте модуляции, служит в этом случае масштабом для измерения расстояний между линиями спектра.

Наконец, весьма большой интерес для практических приложений представляет собой явление спинового эхо.

Явление спинового эхо наблюдается при постоянном значении напряженности поляризующего поля H_0 и при включении возбуждающего поля в виде последовательности нескольких коротких, но интенсивных импульсов.

Предположим, что в начальный момент времени система спинов находится в равновесном состоянии в поле H_0 с неоднородностью ΔH . В этот момент вектор намагниченности равен своему равновесному значению M_0 и направлен вдоль оси z (направление поля H_0). Если теперь включить возбуждающее поле резонансной частоты

$$H_x = H_1 \cos \omega_0 t \quad H_y = -H_1 \sin \omega_0 t$$

то в первоначальный момент времени, короткий в сравнении с T_2 , движение вектора \vec{M} можно считать независимым от времени релаксации и описать уравнением

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma [\vec{M} \times \vec{H}]$$

Решение этого уравнения показывает, что после включения поля вектор \vec{M} начнет отклоняться от оси z с постоянной угловой скоростью $\omega_1 = \gamma H_1$ и одновременно будет прецессировать вокруг этой оси с частотой $\omega_0 = \gamma H_0$. Движение вектора \vec{M} удобно изобразить во вращающейся системе координат. Пусть ось z' этой системы совпадает с осью z неподвижной системы координат, а ось x' с направлением вектора \vec{H}_1 . В такой системе движение вектора в начальные моменты после включения поля H_1 будет представлять собой равномерное вращение около оси x' в плоскости zy' (рис. 10, а).

К моменту времени $t_w = \pi/2\omega_1$ вектор \vec{M} отклонится от оси z на 90° и будет вращаться в плоскости $x'y$ неподвижной системы координат. Во вращающейся системе координат его направление в этот момент времени совпадет с осью y' (рис. 10, б).

Предположим, что в момент t_w возбуждающее поле выключено, так что длительность первого импульса равна $\pi/2\omega_1$.

Будем считать, что неоднородность поля ΔH значительно превышает величину $(\gamma T_2)^{-1}$. Тогда после окончания первого импульса движение вектора \vec{M} будет определяться только неоднородностью. Поэтому за время порядка $(\gamma \Delta H)^{-1}$ прецессирующие магнитные моменты отдельных участков образца (изохроматы), которые составляют вектор \vec{M} , разойдутся по фазе и суммарный магнитный момент обратится в нуль. Однако прецессия в каждом отдельном участке еще сохранится (так как она определяется временем T_2), причем магнитные моменты всех участков будут вращаться в плоскости $x'y$ неподвижной системы координат. Во вращающейся системе координат они образуют веер направленных в разные стороны векторов. На рис. 10, в показаны три соседних изохромата. Вектор 1 опередил вектор 2, а вектор 3 отстал от него.

Пусть теперь в момент τ ($\tau < T_2$) опять включено поле. Так же как и раньше, можно считать, что движение каждого изохромата описывается уравнением:

$$\frac{d\vec{M}_i}{dt} = \gamma [\vec{M}_i \vec{H}_i]$$

Это означает, что, продолжая прецессировать около оси z , каждый изохромат будет изменять свое положение в пространстве, совершая нутацию вокруг направления поля H_1 . Во вращающейся системе координат это движение представляет собой прецессию около оси x' с угловой скоростью $\omega_1 = \gamma H_1$

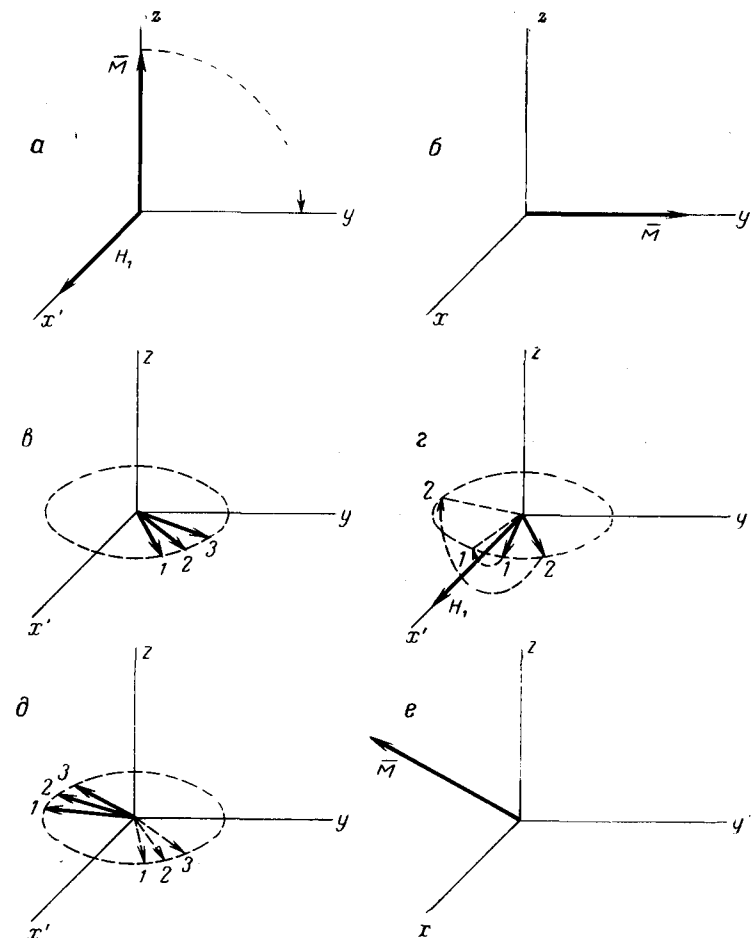


Рис. 10.
Схема возникновения сигнала спинного эхо.

(рис. 10, е). Ясно, что за время $\pi/\omega_1 = 2t_w$ все изохроматы совершают половину оборота в этом движении и снова окажутся в плоскости $x'y'$ вращающейся системы координат (рис. 10, д), однако их относительное движение изменится на обратное. На рис. 10, в вектор 1 опередил вектор 2 потому, что частота его прецессии больше частоты прецессии вектора 2. На рис. 10, д вследствие совершенного полуоборота в нутационном движении вектор 1 оказался позади вектора 2. Так как частота прецессии вектора 1 осталась прежней, то теперь он будет догонять вектор 2. Поэтому, если после окончания первого импульса фазы изохроматов расходились, то по окончании второго они начнут сходиться с той же скоростью. В момент 2τ направления их совпадут (рис. 10, е) и в приемной катушке возникнет сильный сигнал спинного эхо. В этот момент вектор \vec{M} будет вращаться в плоскости xu неподвижной системы координат.

В описанной схеме для наблюдения спинного эхо на образец воздействуют двумя последовательными импульсами высокочастотного поля; первый из них называется 90-градусным (он поворачивает вектор на 90° во вращающейся системе координат), второй — 180-градусным.

Импульсы можно подавать и другими способами, увеличивая их число. При этом получается более сложная картина спинного эхо.

Ширина сигнала спинного эхо зависит от скорости расхождения и схождения изохроматов. Эта скорость тем больше, а следовательно, тем меньше ширина сигнала, чем больше неоднородность поля. Из условия $t_w < T_2$ следует, что интенсивность импульсов должна быть тем больше, чем меньше время релаксации T_2 .

Интенсивность сигнала спинного эхо зависит от процессов самодиффузии. При слабой диффузии, т. е. когда молекулы длительное время остаются в одних и тех же точках образца, величина эхо-сигнала равна $M_0 e^{-2\tau/T_2}$. В этом случае, сравнивая интенсивности эхо при различных значениях τ , можно измерить время релаксации. При наличии диффузии зависимость интенсивности сигнала от величины τ сложнее и для последовательности 90- и 180-градусных импульсов имеет вид

$$M_0 e^{-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{1}{12} \gamma^2 G^2 D (2\tau)^3}$$

где G — среднее значение градиента магнитного поля в объеме образца;

D — коэффициент диффузии.

4

АППАРАТУРА ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ И РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ ЯМР

Для наблюдения и регистрации спектров ЯМР применяются специальные приборы, носящие название ЯМР-спектрометров. В настоящее время ЯМР-спектрометры делят на два класса — спектрометры высокого разрешения, предназначенные для регистрации ядерных спектров чистых жидкостей, и спектрометры для широких линий. Такое деление объясняется тем, что резкое различие в характере и интенсивности резонансных линий в спектрах жидкостей и твердых тел обуславливает столь же существенную разницу в технике регистрации соответствующих спектров.

В связи с тем, что большинство практических задач связано с протонным резонансом, в последнее время появились спектрометры высокого разрешения, возможности которых ограничены регистрацией спектров протонного резонанса. Эти спектрометры называют иногда спектрометрами-анализаторами.

В соответствии с условиями возникновения явления ядерного резонанса любой ЯМР-спектрометр должен включать в себя следующие устройства:

- 1) магнитную систему для возбуждения поляризующего поля H_0 ;
- 2) устройство для возбуждения и приема ядерных сигналов;
- 3) устройство для стабилизации поляризующего поля;
- 4) устройство для развертки спектров.

Магнитные системы. Магнитными системами ЯМР-спектрометров являются обычно электромагниты или постоянные магниты с железным магнитопроводом, в воздушном зазоре которого возбуждается поле H_0 .

В связи с тем, что чувствительность метода ЯМР пропорциональна квадрату напряженности поляризующего поля, и также потому, что химические сдвиги пропорциональны этому полю, а расщепления линий второго порядка, связанные со спин-спиновым взаимодействием, уменьшаются с увеличением H_0 , усовершенствование ЯМР-спектрометров сопровождается непрерывным увеличением рабочей напряженности поля в магнитах спектрометров.

В настоящее время практически стандартной напряженностью для приборов высокого разрешения является напряженность около 14 100 э, соответствующая резонансной частоте протонов 60 Мгц, причем в некоторых странах серийно выпускаются приборы с рабочей частотой для протонов в 100 Мгц (около 25 000 э) и усиленно ведутся разработки приборов на магнитах, в которых используется явление сверхпроводимости и которые позволяют уже сейчас наблюдать спектры протонов на частоте 200 Мгц (около 50 000 э).

Электромагниты с железным ярмом, дающие напряженность поля 15 000—25 000 э, представляют собой тяжелые приборы, требующие водяного охлаждения; масса их может составлять от нескольких сот килограммов до нескольких тонн.

Основной характеристикой ЯМР-спектрометра является разрешающая способность его магнита. Разрешающей способностью магнита называют отношение максимального значения поля H_0 внутри зазора магнита к ширине ΔH распределения этого поля по объему образца, помещенного в зазор: $R = \frac{H_0}{\Delta H}$.

Ясно, что понятие разрешающей способности остается неопределенным, пока не указан объем образца и его форма. В современных приборах высокого разрешения разрешающая способность обычно определяется для образца цилиндрической формы диаметром около 5 мм и объемом около 20 мм³. Кроме того, разрешающая способность зависит, конечно, и от того, в какой точке зазора расположен образец. Поэтому считают, что образец расположен в области наилучшей однородности поля, где величина ΔH минимальна. (Обычно эта область совпадает с областью максимального значения поля H_0 .)

При описании распределения магнитного поля в зазоре магнита спектрометра принято считать, что внешнее поле H_0 направлено горизонтально и что с направлением этого поля совпадает координатная ось z , а координатная ось y направлена вертикально. Предположим, что образец находится в центре воздушного зазора магнита, и совместим с этой точкой начало координат. В результате краевого эффекта, т. е. выпучивания магнитного поля из зазора в окружающее пространство, поле в разных точках внутри зазора не будет одинаковым ни по величине, ни по направлению. Однако поперечные компоненты H_x и H_y , характеризующие отклонения направления вектора поля от оси z , в центре зазора малы в сравнении с величиной продольной составляющей H_z . Поэтому мы будем говорить только о последней составляющей.

Продольную составляющую в различных точках воздушного зазора вблизи от его центра можно представить в виде ряда Тейлора:

$$H_z(x, y, z) = H_0 + \left(\frac{\partial H_z}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial H_z}{\partial y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial H_z}{\partial z}\right)_0 z + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H_z}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H_z}{\partial y^2}\right)_0 y^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2}\right)_0 z^2 + \dots$$

Коэффициенты этого ряда называются градиентами поля. Если геометрические размеры образца малы в сравнении с диаметром полюсных наконечников, то можно ограничиться учетом только градиентов первого и второго порядка. Заметим, что квадратичные градиенты поля не являются независимыми и связаны уравнением Лапласа:

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} = 0$$

Величины градиентов определяют разрешающую способность прибора. Конструкции магнитов обычно рассчитаны так, чтобы эти градиенты были минимальны. Это достигается в первую очередь выбором достаточно большого диаметра наконечников при данной длине зазора и обеспечением наилучшей их соосности и параллельности. На однородность поля будет влиять также качество материала полюсных наконечников.

С помощью ряда конструктивных и технологических приемов при конструировании магнита удастся свести градиенты поля до таких величин, при которых обеспечивается возможность достаточно точной записи широких линий. Однако относительно небольшие градиенты все же всегда остаются даже и при хороших конструкциях магнитов и, кроме того, они несколько изменяются с течением времени в зависимости от температуры магнита и способа его включения. Вследствие всего этого для повышения разрешающей способности выше 10^{-7} при объемах образца порядка 20 мм³ приходится применять специальные устройства и приемы.

Естественная ширина резонансных линий протонов в чистых жидкостях часто бывает менее 10^{-4} э. Для того чтобы прибор мог зарегистрировать истинную форму линии, нужно, чтобы при $H_0 = 15 000$ э его разрешающая способность была

$$R = \frac{1,5 \cdot 10^4}{10^{-4}} = 1,5 \cdot 10^8$$

т. е. чтобы поле было одинаковым по всему объему образца с точностью до одной двухсотмиллионной доли.

Получение такой разрешающей способности является трудной технической задачей. Решение ее в спектрометрах высокого разрешения достигается размещением образца в наиболее однородной области поля; уменьшением объема образца до нескольких десятков кубических миллиметров; применением специальных катушек для коррекции однородности поля (электрическое *шиммирование*); механическим вращением образца с достаточно высокой скоростью; циклированием электромагнита.

Из этих приемов наиболее существенными являются последние три. Как уже упоминалось, первые два обеспечивают разрешающую способность до 10^7 . Дальнейшее уменьшение объема образца ведет к уменьшению чувствительности аппаратуры и поэтому практически пока не применяется.

Электрические шиммы, предназначенные для компенсации линейных градиентов поля, представляют собой системы катушек, z -составляющая поля которых содержит только нечетные градиенты вдоль соответствующей оси (x , y или z). Геометрические размеры их рассчитываются так, чтобы градиент третьего порядка обращался в нуль при всех величинах шиммирующего тока. Градиент первого порядка используется для компенсации соответствующего градиента поля магнита путем подбора надлежащего направления и величины тока. Градиенты пятого, седьмого и т. д. порядков остаются некомпенсированными.

В частности, система шиммов для компенсации z -градиента представляет собой пару круглых плоских коаксиальных катушек, токи в которых направлены в противоположные стороны и общая ось которых совпадает с направлением оси z магнита. Расстояние между катушками ограничено размерами зазора. Это расстояние и радиус катушек выбираются на основании указанных выше соображений.

Для компенсации y -градиента используются две пары плоских прямоугольных катушек, попарно лежащих в плоскостях, параллельных плоскостям наконечников, симметрично относительно плоскости xz магнитной системы координат.

Квадратичные градиенты компенсируются с помощью двух пар круглых коаксиальных катушек, ось которых совпадает с осью z магнита. Соотношения между токами в катушках и их геометрические размеры подбираются так, чтобы постоянная составляющая и градиент четвертого порядка z -поля этих катушек обращались в нуль.

С помощью шиммирующих устройств удается существенно (примерно на полпорядка) улучшить разрешающую способность магнита и, в частности, скомпенсировать те градиенты,

которые не устраняются механическим вращением образца (см. ниже).

Практически во всех конструкциях спектрометров ось z располагается горизонтально, поэтому будем предполагать, что вращение образца происходит относительно вертикальной оси y .

Рассмотрим небольшой элемент объема образца. При вращении образца этот элемент описывает окружность в плоскости, параллельной плоскости xz . Если вдоль этой окружности поле неодинаково, то рассматриваемый элемент будет периодически находиться то в несколько более сильном, то в несколько более слабом поле. Это эквивалентно тому, что при однородном поле на образец наложено дополнительное поле:

$$H'_z = \frac{\Delta H}{2} \cos \omega_T t$$

где ΔH — разница между наибольшим и наименьшим значением поля;

ω_T — угловая скорость вращения образца.

Ясно, что для рассматриваемого элемента неоднородности в сущности не существует, а вместо нее появляются боковые сигналы, отстоящие от основного на величину $\pm \omega_T$.

Увеличивая скорость вращения образца, можно, с одной стороны, отдалить эти боковые сигналы (сателлиты) от основного, а с другой стороны — уменьшить их интенсивность практически до нуля. Как было показано ранее (см. стр. 99), необходимым условием для этого будет

$$\gamma \frac{\Delta H}{2 \omega_T} \ll 1$$

или

$$\omega_T \gg \frac{1}{2} \gamma \Delta H$$

Из изложенного очевидно, что вращение не устраняет градиентов поля вдоль оси вращения.

Для уменьшения квадратичных градиентов поля применяют так называемое циклирование магнита. Циклирование состоит в некотором увеличении тока магнита по отношению к тому току, при котором получается резонансное поле. Увеличенное значение тока сохраняется в течение нескольких минут, а затем ток возвращают к резонансному значению. Эффект циклирования индивидуален для каждого данного магнита. В некоторых спектрометрах циклирование осуществляется автоматически, причем продолжительность цикла подбирается экспериментально при заводской наладке спектрометра.

Другой столь же важной характеристикой магнитной системы спектрометра является стабильность поляризующего поля H_0 во времени. Это требование является особенно жестким опять-таки в спектрометрах высокого разрешения. Дело в том, что для получения неискаженной переходными процессами формы линии время прохождения через резонансную область не должно быть существенно меньше величины $1/\delta\omega$, как это было показано в предыдущем разделе. Если ширина линии в единицах поля равна $\delta H = 10^{-4}$ э, то это соответствует $\delta\omega = \gamma\delta H = 2,67$. Таким образом, скорость развертки спектра в спектрометре не должна быть более величины

$$\delta H : \frac{1}{\delta\omega} = \gamma (\delta H)^2 = 10^{-4} : \frac{1}{2,67} = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ э/сек}$$

Для того чтобы неконтролируемые дрейфы поляризующего поля не искажали скорости развертки, они должны быть хотя бы на порядок меньше этой величины. Таким образом, скорость медленных дрейфов поля должна быть не более $4 \cdot 10^{-6}$ э/сек, что в относительных единицах при поле 14 000 составляет $3 \cdot 10^{-10}$ сек⁻¹. Ясно, что такая стабильность должна сохраняться в течение всего времени записи спектра, составляющего в среднем 10—15 мин.

Величина быстрых скачкообразных изменений поля должна быть существенно меньше (скажем, опять на порядок) ширины резонансной линии, т. е. должна составлять не более чем $5 \cdot 10^{-10}$ от величины поля.

В связи с этим различают долговременную и кратковременную стабильность магнитного поля в магнитной системе спектрометра.

Основными источниками нестабильности поля магнита являются: нестабильность тока, питающего магнит; наличие внешних, случайно меняющихся магнитных полей (от контактных сетей электрического транспорта, электрических машин и т. п.); движение металлических предметов вблизи от магнита; температурная нестабильность магнита.

Техническими средствами можно уменьшить нестабильность тока до относительных величин порядка 10^{-7} . Для этой цели применяются специальные источники питания магнитов ЯМР-спектрометров, включающие стабилизаторы переменного напряжения питающей сети, электронные стабилизаторы выпрямленного напряжения и стабилизаторы тока.

Ввиду того, что остальные источники нестабильности поля, как правило, вносят относительную нестабильность, большую

10^{-7} , дальнейшее улучшение стабильности тока бесцельно. Поэтому дополнительно применяют специальные стабилизаторы магнитного потока, а также стабилизирующие устройства, основанные на использовании самого явления ядерного резонанса.

Стабилизатор магнитного потока состоит из двух катушек — приемной и исполнительной, размещенных на наконечниках магнита, и из включенных между этими катушками интегратора и усилителя.

Всякое изменение магнитного потока, вызванное указанными выше причинами, наводит в приемной катушке стабилизатора электродвижущую силу, пропорциональную скорости изменения потока. После интегрирования и усиления эта э. д. с. вызывает в исполнительной катушке токи, устраняющие возникшее изменение магнитного потока в зазоре.

Коэффициент стабилизации этих устройств составляет около 10^2 , так что кратковременные нестабильности порядка 10^{-7} уменьшаются почти до желаемой величины. Однако эти системы почти нечувствительны к медленным дрейфам поля.

Для спектрометров широких линий обычно вполне достаточно указанной выше стабильности, обеспечиваемой стабилизаторами источника питания магнита. Лишь при тяжелых внешних условиях может быть полезен стабилизатор потока. Однако в связи с тем, что развитие методов повышения чувствительности приборов этого типа ведет к так называемым системам с накоплением информации, стабилизирующие устройства этих приборов будут несомненно совершенствоваться.

В спектрометрах высокого разрешения стабильность (особенно долговременная), даваемая потоковыми стабилизаторами, недостаточна. Поэтому эти приборы снабжаются специальными протонными стабилизаторами, принципы действия которых будут описаны ниже.

Возбуждение и прием ядерных сигналов. Для возбуждения в образце переменного поля H_1 его помещают в катушку, которую вводят в зазор магнита и располагают так, чтобы ось ее была перпендикулярна направлению поля. Катушка питается током от специального генератора высокой частоты. Этот ток создает внутри катушки переменное магнитное поле, вектор которого совпадает по направлению с осью катушки, но меняет свою величину и знак по синусоидальному закону. Такое линейно-поляризованное поле можно рассматривать как сумму двух компонент, вращающихся в разные стороны в плоскости, перпендикулярной направлению поляризующего

поля (рис. 11). Компонента, вращающаяся по часовой стрелке, и представляет собой возбуждающее поле:

$$H_x = H_1 \cos \omega t$$

$$H_y = -H_1 \sin \omega t$$

Другая компонента лишь несущественным образом влияет на поведение спин-системы.

В связи с тем, что во всех соотношениях, описывающих ЯМР, величина поляризуемого поля H_0 и частота ω возбуждающего поля присутствуют в виде разности $\gamma H_0 - \omega$, требования к стабильности частоты ω совершенно такие же, как и рассмотренные выше требования к стабильности поляризуемого поля.

Частота колебаний возбуждающего генератора в ЯМР-спектрометрах стабилизируется обычно с помощью кварцевых резонаторов, что, с одной стороны, обеспечивает упомянутые выше требования, но зато почти полностью исключает возможность изменения этой частоты для подбора резонансных условий или для развертки спектров. Поэтому ЯМР-спектрометры снабжаются источниками одной или нескольких стабилизированных кварцами частот, а резонансные условия и развертка спектров осуществляются изменениями величины поляризуемого поля.

Прием сигналов ядерного резонанса основан на упомянутом выше электромагнитном принципе (см. стр. 57). Возбужденная поперечная составляющая вектора намагниченности

M_x [см. уравнение (I-87)] наводит в возбуждающей катушке электродвижущую силу (см. также стр. 57):

$$e_x = -n 4\pi S \frac{dM_x}{dt} \cdot 10^{-8}$$

где n — число витков;
 S — сечение катушки, см^2 .

Таким образом, возбуждающая катушка одновременно является и приемной для сигналов ядерного резонанса. Заметим, что частота сигналов ядерного резонанса совпадает с частотой возбуждающего поля H_1 .

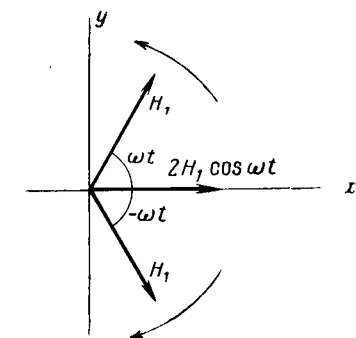


Рис. 11.
Разложение линейно поляризованного поля на две вращающиеся компоненты.

Для того чтобы можно было отличить сравнительно небольшие напряжения (порядка сотен или десятков микровольт), вызываемые в катушке прецессией вектора намагниченности, от значительных напряжений той же частоты (порядка нескольких десятков милливольт), которые подаются на катушку для создания возбуждающего поля, а также для того, чтобы выделить из двух составляющих M_x компоненту поглощения, катушку включают в схему радиочастотного моста.

Простейшая схема моста показана на рис. 12. Если на вход моста подается напряжение $u_1 = u_{1 \text{ макс}} \cos \omega t$, то в общем случае напряжение на его выходных клеммах будет

$$u_2 = u'_{2 \text{ макс}} \cos \omega t + u''_{2 \text{ макс}} \sin \omega t$$

т. е. выходное напряжение будет отличаться от входного по амплитуде и по фазе. Подбирая величины элементов настройки моста (в данном случае — сопротивление R и емкость C), можно изменить до нуля амплитуду любой из компонент выходного напряжения при постоянной амплитуде входного. Компенсацию составляющей, совпадающей по фазе с входным напряжением, называют амплитудным балансом моста, а компенсацию составляющей, находящейся с этим напряжением в квадратуре ($u''_{2 \text{ макс}} \sin \omega t$), называют фазовым балансом моста.

Если теперь в катушке моста наводится напряжение сигнала ядерного резонанса, то напряжение на выходе моста изменится и будет иметь вид

$$u_2 = (u'_{2 \text{ макс}} + kv) \cos \omega t + (u''_{2 \text{ макс}} + ku) \sin \omega t$$

где k — коэффициент пропорциональности, зависящий от параметров моста.

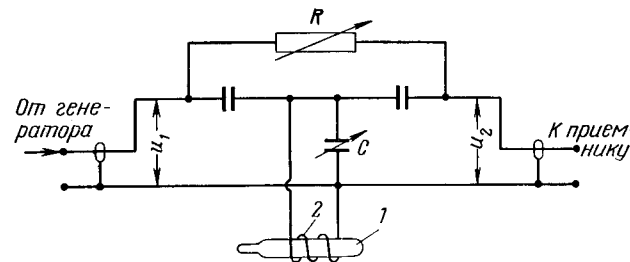


Рис. 12.

Принципиальная схема простейшего приемного моста:
1 — ампула с исследуемым веществом; 2 — приемная катушка.

Поскольку напряжения kv и ku поступают не с входа моста, а из его внутренних элементов (катушка), процесс балансирования моста лишь незначительно изменяет эти компоненты в выходном напряжении.

Можно было бы полностью сбалансировать мост, т. е. настроить его так, чтобы $u'_{2 \text{ макс}} = u''_{2 \text{ макс}} = 0$. Однако в этом случае на выходе моста получается смесь сигналов поглощения и дисперсии. Балансируя мост по фазе ($u'_{2 \text{ макс}} = 0$) и оставляя некоторый амплитудный разбаланс ($u'_{2 \text{ макс}} \gg kv$), найдем, что амплитуда выходного напряжения моста будет меняться по закону:

$$A_2 = \sqrt{(u'_{2 \text{ макс}} + kv)^2 + (ku)^2} \approx u'_{2 \text{ макс}} + kv$$

т. е. практически будет зависеть только от интересующего нас сигнала поглощения.

Выделение огибающей высокочастотного выходного напряжения моста осуществляется с помощью так называемого амплитудного детектора, которому предшествует обычно усилитель высокочастотного напряжения. После амплитудного детектирования и некоторого дальнейшего усиления получаемые сигналы могут быть использованы для управления регистрирующей аппаратурой (осциллограф, самопишущий потенциометр).

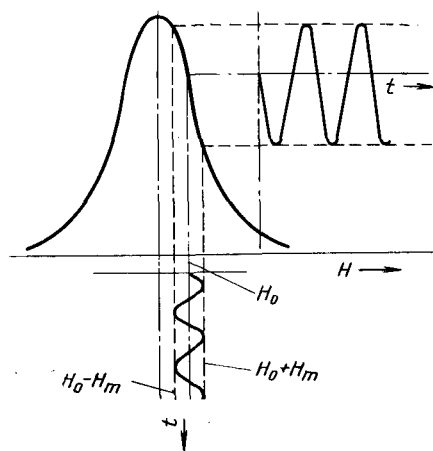


Рис. 13.

Огибающая высокочастотного напряжения на выходе моста при синусоидальной модуляции поляризирующего поля.

С целью повышения чувствительности и точности аппаратуры в ЯМР-спектрометрах используют модуляционный метод, для чего на поляризующее поле с помощью специальных модулирующих катушек накладывают переменное поле $H_m \cos \omega_m t$. При этом в спектрометрах для широких линий во избежание искажения формы линии частоту модуляции берут существенно меньшей, чем ширину резонансной линии (обычно 30—50 гц). Кроме того, и амплитуду модулирующей компоненты выбирают значи-

тельно меньше ширины линии в единицах поля. При этих условиях процесс модуляции будет медленным в сравнении с переходными процессами в спин-системе и огибающая высокочастотных колебаний на выходе моста при правильной его настройке будет иметь вид синусоидальной кривой с амплитудой, пропорциональной тангенсу угла наклона касательной к резонансной кривой (рис. 13). Таким образом, изменяя поле H_0 в резонансной области, можно получить сигналы, пропорциональные производной функции, описывающей резонансную кривую.

В спектрометрах высокого разрешения частоту модуляции выбирают больше всей ширины спектра (обычно около 2 кГц). Амплитуду модуляции выбирают так (см. стр. 99), чтобы избежать насыщения и обеспечить достаточную интенсивность сигнала. Для регистрации используют переменные составляющие центрального или первых боковых сигналов.

В обоих рассматриваемых случаях огибающие высокочастотных компонент выходного напряжения моста уже будут не сигналами v или u , меняющимися вместе с разверткой, а синусоидальными колебаниями, частота которых равна частоте модуляции и амплитуды пропорциональны сигналам v или u или производным от этих величин (в спектрометрах для широких линий), также меняющимся вместе с разверткой.

Из изложенного выше видно, что при фазовом балансе моста выходное напряжение амплитудного детектора в этих случаях будет иметь вид

$$u_{ад} = A \cos \omega_m t + B \sin \omega_m t$$

где — либо A и B суть сигналы v и u , либо $B = 0$, а A — производная сигнала v .

Выделение интересующих нас сигналов A и B осуществляется в спектрометрах с помощью так называемого синфазного детектора, действие которого сводится к умножению детектируемого сигнала $u_{ад}$ на напряжение вида $\cos [\omega_m t + \phi]$, управляющее детектором, фаза ϕ которого (по отношению к фазе модулирующего поля) может быть выбрана произвольно. При $\phi = 0$ действие опорного напряжения на детектируемый сигнал дает:

$$u_{ад} \cos \omega_m t = \frac{1}{2} A + \frac{1}{2} A \cos 2\omega_m t + \frac{1}{2} B \sin 2\omega_m t \quad (\text{II-61})$$

Для подавления колебаний с удвоенной частотой модуляции синфазный детектор содержит интегрирующую цепочку,

состоящую из сопротивления R и емкости C . Постоянная времени RC этой цепочки подбирается так, чтобы $RC2\omega_m \gg 1$. При этом выходное напряжение синфазного детектора (после интегрирующей цепи) будет пропорционально интересующему нас сигналу A .

При $\varphi = 90^\circ$ на выходе синфазного детектора будет получаться напряжение, пропорциональное сигналу B .

Одновременно с подавлением второй гармоники модуляции интегрирующая цепь будет подавлять и относительно высокочастотные составляющие шумов, неизбежно присутствующих в радиосхемах и сравнимых со слабыми ЯМР-сигналами, а иногда и превосходящих уровень полезного сигнала. Чем больше будет постоянная RC , тем более низкочастотные компоненты шумов будут эффективно подавляться цепочкой и тем лучше будет отношение сигнал — шум на выходе прибора.

Описанный метод является пока основным средством улучшения отношения сигнал — шум в спектрометрах для широких линий.

Для приема ядерных сигналов в спектрометрах для широких линий часто используют так называемые автодинные датчики. Автодинный датчик представляет собой ламповый генератор высокой частоты, в колебательный контур которого включена катушка, содержащая исследуемый образец. Поглощение энергии спин-системой вызывает уменьшение амплитуды колебаний на контуре этого датчика, которое детектируется описанным выше способом. Чувствительность автодинного датчика особенно высока, когда он работает в режиме, близком к срыву колебаний. Однако чувствительность может изменяться при изменении высокочастотного напряжения на контуре датчика (для установления желаемого H_1). Поэтому автодинный датчик снабжается калибратором чувствительности, имитирующим ядерный сигнал стандартной интенсивности.

Автодинные схемы просты и удобны в эксплуатации. Однако они имеют ряд существенных недостатков. К основным из них относятся следующие: невысокая стабильность частоты (около 10^{-4}); невозможность устойчивой работы при очень малых уровнях колебаний; воздействие на частоту автодинного датчика собственных колебаний спин-системы, что ведет при достаточно узких линиях к искажению их формы.

Протонные стабилизаторы поля. Для повышения стабильности магнитного поля в спектрометрах высокого разрешения применяют стабилизаторы, действие которых основано на использовании явления ЯМР. С этой целью в зазор магнита

вводят вспомогательный образец, представляющий собою воду с небольшой добавкой парамагнитных солей. Сигналы вспомогательного (или опорного) образца возбуждаются от того же источника высокой частоты, которым возбуждается исследуемый образец, и принимаются с помощью модуляционного метода описанными выше приемными устройствами, образующими тракт приемника стабилизатора.

Выбирая настройку приемного моста и фазу опорного напряжения, настраивают приемник на сигнал дисперсии и после усиления подают выходное напряжение приемника на исполнительные катушки, находящиеся на наконечниках магнита. При надлежащем выборе направления тока в этих катушках устойчивой точкой такой замкнутой системы будет центр сигнала дисперсии вспомогательного образца. Таким образом, для вспомогательного образца непрерывно поддерживаются условия резонанса $\gamma H_0 = \omega$ (или $\gamma H_0 = \omega \pm \omega_m$, если система работает на боковых сигналах).

Так как вспомогательный образец находится по необходимости на некотором расстоянии от основного, вследствие чего условия резонанса для обоих образцов неодинаковы, то на вспомогательный образец с помощью специальных маленьких катушек, называемых катушками смещения, накладывают дополнительное уравнивающее поле.

Описанную систему используют в сочетании с потоковым стабилизатором. Она дает весьма хорошие результаты, но не является наилучшей, поскольку поле стабилизируется в сущности в точке расположения вспомогательного образца. Поэтому существует тенденция к использованию самого анализируемого образца в качестве опорного. С этой целью в анализируемый образец добавляют вещество, линия которого не содержится в спектре образца (например, тетраметилсилан). Резонансный сигнал этого вещества используется для стабилизации. По сравнению с системой с двумя образцами этот метод дает существенно более высокие результаты, но устройство стабилизатора сильно усложняется.

Стабилизаторы с одним образцом применяются в выпускаемых в США и Японии спектрометрах с рабочей частотой (для протонов) 100 Мгц.

Другим видом стабилизирующих устройств, используемых в системах как с двумя образцами, так и с одним, являются так называемые спиновые генераторы на боковой полосе.

Выше было показано (стр. 98), что при наличии модуляции с частотой ω_m , значительно превышающей ширину линии,

боковые сигналы, наблюдаемые при значениях поля $H = \frac{\omega + \omega_M}{\gamma}$, содержат на выходе амплитудного детектора компоненты с частотой модуляции. Поэтому, если при расстройках поля, существенно больших ширины резонансной линии опорного образца, снять модуляцию и замкнуть выход амплитудного детектора на модулирующие катушки опорного образца, то можно рассчитывать, что в такой системе при достаточно высоком усилении приемного тракта возникнут автоколебания с частотой, определяемой расстройкой поля:

$$\omega_r = \omega - \gamma H_0$$

Такие автоколебания действительно возникают, и при изменении частоты или поля частота генерации в системе будет изменяться, т. е. система будет «следить» за полем (или за ω). Если колебания, генерируемые таким спин-генератором на вспомогательном образце, использовать для модуляции основного образца, то для последнего можно записать условия резонанса в виде

$$\omega = \gamma H_0 + \gamma \Delta H + \gamma \Delta H' + \omega_r$$

где ΔH — разность между полем основного и вспомогательного образцов;

$\Delta H'$ — поле, создаваемое катушками смещения.

Очевидно, что при $\Delta H + \Delta H' = 0$ это условие обращается в тождество, т. е. при надлежащем выборе поля смещения, накладываемого на основной образец, можно обеспечить для него непрерывное выполнение условий резонанса при любых изменениях H_0 или ω .

В действительности описанная система не является столь идеальной. Изменение частоты генерации сопровождается изменением фазового сдвига этой частоты в приемном устройстве, а это ведет к тому, что в процессе образования автоколебаний будут участвовать различные области опорного образца. Так как ширина его линии обычно существенно больше, чем ширина линии основного образца (хотя бы в силу естественной неоднородности поля), то изменение частоты генерации будет не совсем точно следовать за изменениями поля H_0 (или частоты ω). Такая система требует поэтому создания приемного тракта со слабой зависимостью фазовых сдвигов от частоты ω_r . Для облегчения выполнения этого требования в систему вводят дополнительную обратную связь, корректирующую значительные уходы частоты генерации от некоторого установленного среднего значения.

Системы развертки спектров. В принципе развертка спектров может быть осуществлена путем изменения любого из параметров, определяющих условия резонанса: величины поляризуемого поля, частоты возбуждающего поля и частоты модуляции (в системах, использующих модуляционный метод). В ЯМР-спектрометрах используют большей частью первый, а иногда — последний способ.

В спектрометрах для широких линий требуемая глубина развертки обычно составляет несколько десятков эрстед. Развертка осуществляется с помощью дополнительных катушек на наконечниках магнита, питаемых линейно меняющимся током.

Скорости разверток составляют от десятых до тысячных долей эрстеда в секунду.

В качестве задающих устройств для создания линейно меняющегося тока используются как механические, так и электронные схемы.

В спектрометрах высокого разрешения глубина развертки составляет обычно несколько долей эрстеда. Система развертки тесным образом связана со схемой стабилизации поля.

В спектрометрах только с потоковой стабилизацией развертка осуществляется включением в приемные катушки системы стабилизации постоянного напряжения. Интегрирующее устройство системы превращает это напряжение в линейно возрастающий ток в исполнительных катушках. Скорость развертки получается пропорциональной величине приложенного напряжения.

В спектрометрах с протонной стабилизацией по вспомогательному образцу развертывающее поле создается током небольших катушек (катушки развертки), размещаемых около вспомогательного или около основного (анализируемого) образца. В обоих случаях конструкция катушек развертки должна быть такой, чтобы поле их не имело значительных градиентов в точке расположения основного образца. С этой целью в первом случае эти катушки имеют иногда форму соленоида, внутри которого находится вспомогательный образец (спектрометр ЯМР-5535). Во втором случае они представляют собой катушки, радиус которых равен расстоянию между ними (катушки Гельмгольца), как в спектрометре С-60 (Япония), либо имеют сложную форму, как в спектрометре А-60 (США).

В спектрометрах с протонной стабилизацией по опорной линии основного образца единственным способом развертки является изменение частоты модуляции.

ЯМР-спектрометр 5535 (ЦЛА)^а. В заключение мы поясним взаимодействие узлов спектрометра на примере ЯМР-спектрометра 5535, выпускаемого Центральной лабораторией автоматизации Министерства черной металлургии.

Блок-схема прибора показана на рис. 14. Возбуждающие катушки 1 электромагнита питаются от специального источника тока, содержащего стабилизатор переменного напряжения 2, выпрямитель 3, стабилизатор выпрямленного напряжения 4, узел установки тока 5 и стабилизатор тока 6. Поле внутри зазора дополнительно стабилизируется протонно-потокковым стабилизатором, содержащим датчик с вспомогательным образцом 8, приемные катушки 9 для детектирования нестабильностей потока, исполнительные катушки 10 для компенсации нестабильностей и электронные блоки 11.

При включении генератора развертки 12 на систему стабилизации подается линейно меняющееся напряжение. При этом система стабилизации линейно меняет поле в зазоре магнита.

Кварцевый генератор высокой частоты 13 через аттенуатор 14 (регулирующий амплитуду высокочастотного напряжения) питает приемную катушку 23, являющуюся элементом высокочастотного моста. Приемная часть спектрометра представляет собой супергетеродинный радиоприемник 15. После амплитудного детектора 16, выделяющего огибающую колебаний высокой частоты в приемнике, имеется выход на осциллограф 21 для визуального наблюдения спектров. При визуальном наблюдении горизонтальная развертка осциллографа синхронизуется с работой генератора развертки.

По указанным выше соображениям в ЯМР-спектрометре 5535 для регистрации спектров применен модуляционный метод. Модуляция осуществляется с помощью катушек 7, питаемых переменным током от генератора модуляции 22. Частота модуляции 2 кГц. При модуляции ядерный сигнал на выходе первого детектора представляет собой колебания с частотой, равной частоте модуляции, и с амплитудой, пропорциональной поглощаемой мощности. Поэтому за первым детектором следует усилитель низкой частоты 17 и синфазный детектор 18, позволяющий получить сигнал, пропорциональный поглощаемой мощности. На выходе синфазного детектора включена интегрирующая цепочка 19 для подавления шумов. Сигнал регистрируется на ленте быстродействующего потенциометра 20.

^а В настоящее время в СССР разработаны и будут выпускаться серийно спектрометры более высокого класса с рабочей частотой 60 МГц.

Основными органами управления спектрометром являются: ручка включения питания спектрометра и ручка плавного включения магнита; ручки установки тока^а; переключатели уровня высокой частоты и уровня модуляции; переключатель скоростей развертки; ручка запуска развертки; переключатель постоянной времени интегрирующей цепочки синфазного детектора; ручка установки фазы опорного сигнала синфазного детектора; ручки управления током катушек коррекции.

^а При установке тока на резонанс протонов контролируется сигнал опорного образца; система стабилизации включается автоматически.

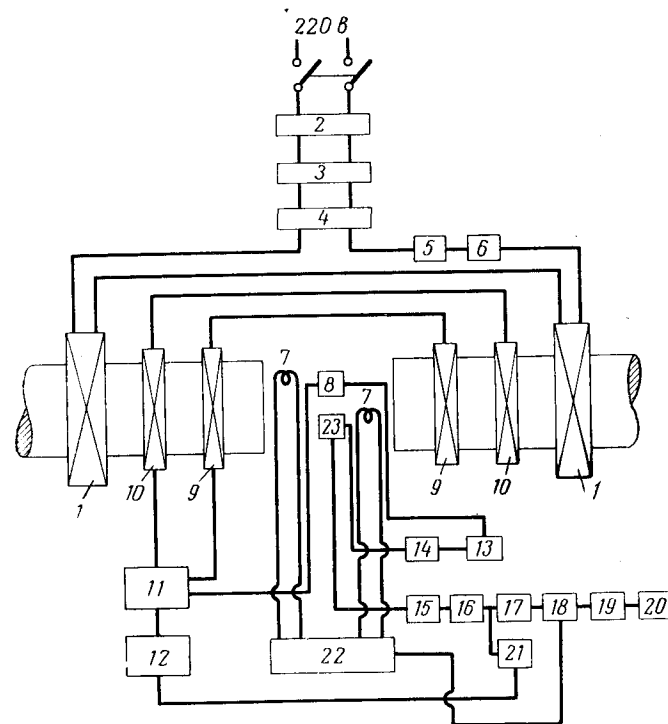


Рис. 14.

Блок-схема спектрометра ЯМР-5535:

1, 7, 9, 10, 23 — катушки; 2, 4, 6 — стабилизаторы; 3 — выпрямитель; 5 — узел установки тока; 8 — датчик; 11 — электронные блоки; 12, 13, 22 — генераторы; 14 — аттенуатор; 15 — радиоприемник; 16, 18 — детекторы; 17 — усилитель; 19 — интегрирующая цепочка; 20 — потенциометр; 21 — осциллограф.

РЕГИСТРАЦИЯ И ОБРАБОТКА СПЕКТРОВ

При регистрации и обработке спектров ядерного магнитного резонанса нужно прежде всего иметь в виду, что теоретически точный вид спектра может быть получен лишь при бесконечно малой амплитуде возбуждающего поля и бесконечно малой скорости прохождения через резонансную область. Так как практически эти величины по необходимости конечны и так как существует еще ряд факторов, которые могут исказить спектр (неоднородность и нестабильность поляризуемого поля, нестабильность частоты и амплитуды возбуждающего поля, наличие модуляции, настройка приемных устройств спектрометра, конечная величина постоянной времени синфазного детектора, шумы электронных схем и т. д.), то регистрируемый спектр будет лишь хорошим или плохим приближением к действительному. Степень этого приближения зависит от того, насколько правильно сумеет исследователь выбрать те параметры эксперимента, управление которыми находится в его руках, и учесть те, которыми он не может распорядиться.

К первым относятся: амплитуда возбуждающего поля, амплитуда модулирующего поля, скорость прохождения через резонанс, настройка приемных устройств спектрометра, величина постоянной времени синфазного детектора, фаза опорного сигнала синфазного детектора, однородность магнитного поля.

Для управления этими величинами каждый спектрометр снабжен соответствующими ручками и контрольными приборами. Однако главная трудность состоит в том, что правильный выбор некоторых из указанных величин зависит от характера спектра, который до начала эксперимента неизвестен.

Процесс регистрации спектра состоит поэтому в ряде повторных записей, сопровождающихся изменением некоторых из указанных параметров, до получения оптимального результата.

Кроме указанных факторов регистрируемый спектр может быть часто искажен присутствием в образце нежелательных примесей: ферромагнитные примеси в твердых образцах и парамагнитные соли и кислород в жидкостях.

Во многих случаях для получения правильного спектра необходима тщательная подготовка образца.

Регистрация и обработка широких резонансных линий. На ленте самописца спектрометра для широких линий записывается не сама резонансная линия, а математическая производная функции, описывающей ее.

На рис. 15 показана типичная запись, получающаяся, если линия имеет простую колоколообразную форму (а), а также вид спектров, когда форма линии определяется наличием хорошо изолированных пар ядер (б, дуплет) и троек ядер (в, триплет). В первом случае наблюдается один положительный максимум и один отрицательный; во втором — два положительных и два отрицательных максимума, а в третьем — по три максимума каждого знака.

Ширина резонансной линии равна расстоянию между экстремумами ее производной при условии, если спектр записан правильно.

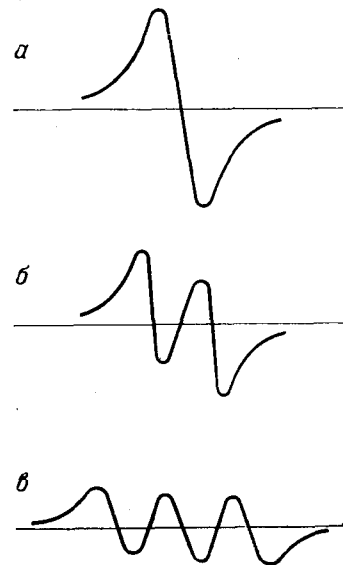


Рис. 15.
Форма записи производной функции, описывающей линию поглощения:
а — синглет; б — дуплет;
в — триплет.

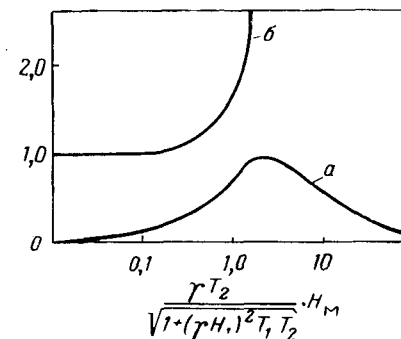


Рис. 16.
Зависимость относительной интенсивности сигнала $v_1/v_{\text{макс}}$ (а) и измеряемой ширины линии $\delta H/\delta H_{H_M=0}$ (б) от амплитуды модуляции для лоренцевой формы линии ЯМР.

Для получения неискаженной формы линии необходимо соблюдение следующих условий:

1. Ширина регистрируемой линии δH должна быть значительно больше неоднородности ΔH поляризующего поля в образце:

$$\Delta H \ll \delta H \quad (II-62)$$

2. Частота модуляции должна быть существенно меньше ширины линии, выраженной в единицах угловой частоты:

$$\omega_m \ll \gamma \delta H \quad (II-63)$$

3. Амплитуда модуляции должна быть существенно меньше ширины линии:

$$H_m \ll \delta H \quad (II-64)$$

4. Насыщение должно отсутствовать, для этого должно соблюдаться неравенство:

$$H_1 \ll \sqrt{\frac{\delta H}{\gamma T_1}} \quad (II-65)$$

5. Скорость развертки должна удовлетворять условию стационарного прохождения:

$$\frac{dH_0}{dt} \ll \gamma (\delta H)^2 \quad (II-66)$$

6. Время прохождения через резонансную область должно быть большим постоянной времени синфазного детектора:

$$\frac{\delta H}{dH_0/dt} \gg RC \quad (II-67)$$

Все эти условия определяются шириной линии, которая до начала эксперимента неизвестна.

Что касается первых двух условий, то в спектрометре для широких линий с данной разрешающей способностью $R = H_0/\Delta H$ и определенной частотой модуляции ω_m они относятся к неконтролируемым параметрам. Однако если ширина записанной резонансной линии оказалась близкой к величине RH или ω_m/γ , то можно считать, что форма линии и ее ширина определяются приборными факторами R и ω_m .

Если амплитуда модуляции очень мала, то регистрируемый сигнал слаб и может быть сильно искажен шумом. Увеличение амплитуды модуляции ведет сначала к увеличению сигнала без существенного изменения его формы и ширины. При дальнейшем увеличении амплитуды модуляции начинает увеличиваться ширина линии, искажается ее форма, а затем падает интенсивность сигнала (рис. 16).

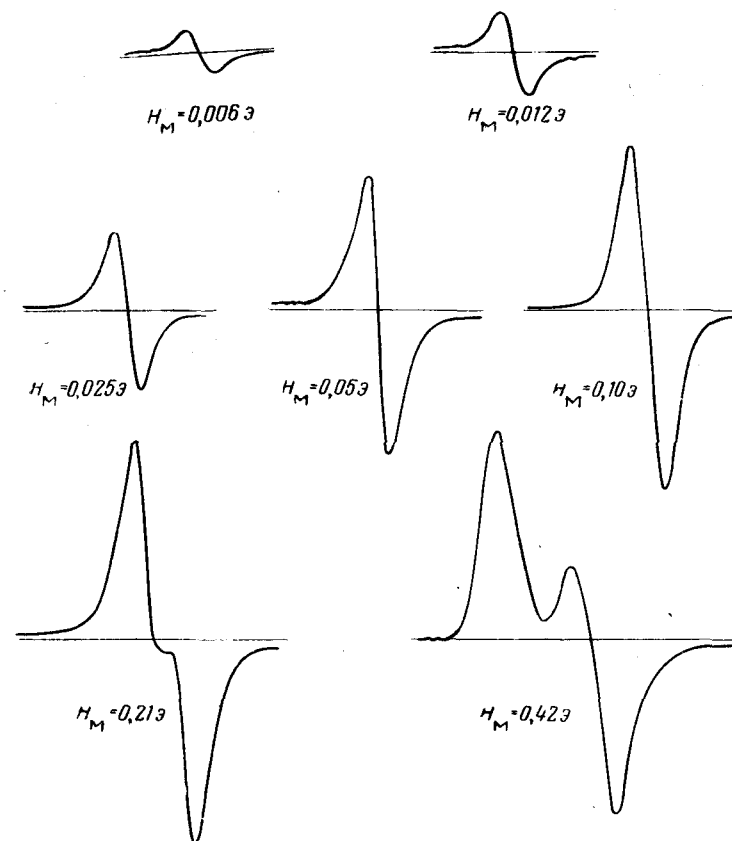


Рис. 17.
Влияние увеличения амплитуды модуляции на интенсивность и форму сигнала.

На рис. 17 представлены записи спектра протонов в вулканизированном каучуке при различных амплитудах модуляции. Увеличение амплитуды модуляции от 0,006 э до 0,025 э дало практически пропорциональное увеличение сигнала с 19 до 71 относительной единицы без заметного увеличения ширины линии.

Дальнейшее увеличение амплитуды модуляции до 0,10 э привело к увеличению интенсивности до 181 единицы, но вызвало увеличение ширины линии (0,17 э). При $H_m = 0,21$ э появилось искажение формы линии. В случае сложного спектра чрезмерно большая амплитуда модуляции приводит к стиранию структуры спектра.

Таким образом, увеличение амплитуды модуляции до известных пределов ведет практически только к улучшению отношения сигнал — шум, но за этими пределами начинается искажение спектра.

Увеличение напряженности возбуждающего поля H_1 также сначала ведет к увеличению регистрируемого сигнала, а затем к его уменьшению. Это ослабление объясняется двумя причинами. Фактически в спектрометре измеряют не поглощаемую спин-системой мощность, а изменение высокочастотного напряжения на приемной катушке, вызванное этим поглощением. Энергия внешнего поля H_1 , поглощаемая спин-системой, пропорциональна амплитуде этого поля и величине измене-

ния высокочастотного напряжения. В условиях насыщения (при больших H_1) поглощаемая мощность не увеличивается с ростом H_1 , а следовательно, не увеличивается и работа, совершаемая возбуждающим полем.

Следовательно, в этих условиях увеличение H_1 должно вызывать уменьшение изменения напряжения высокой частоты, вызванного поглощением, чтобы произведение H_1 на величину этого изменения оставалось постоянным.

Другой причиной уменьшения интенсивности реги-

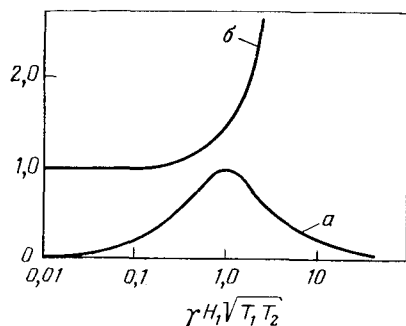


Рис. 18.

Зависимость относительной интенсивности сигнала (a) и относительной ширины линии (b) от возбуждающего поля H_1 для лоренцевой формы линии ЯМР.

стрируемого сигнала с ростом H_1 является расширение линии. Физические причины расширения были рассмотрены в гл. I (стр. 52). При постоянной амплитуде модуляции расширение линии ведет к уменьшению отношения $H_m/\delta H$, вследствие чего интенсивность регистрируемого сигнала падает.

На рис. 18 показаны зависимости интенсивности регистрируемого сигнала (a) и ширины линии (b) от H_1 для лоренцевой формы линии, а на рис. 19 представлены осциллограммы спектра протонов в вулканизированном каучуке при различных напряжениях возбуждающего поля H_1 . С увеличением H_1 наблюдается постепенный рост интенсивности сигнала сначала без заметного изменения ширины линии (до $H_1 = 9,6$ мэ), затем ширина линии начинает увеличиваться, а регистрируемый сигнал ослабевает и, наконец, форма линии искажается.

Выше (см. стр. 114) было показано, что увеличение постоянной времени синфазного детектора ведет к подавлению шумов на выходе прибора. Поскольку, однако, изменение H_0 , т. е. развертка поля, осуществляется с конечной скоростью, член $A/2$ соотношения (II-61) будет содержать отличные от нулевых частоты.

Излишнее увеличение постоянной времени при данной скорости развертки может повести к подавлению части спектральных компонент полезного сигнала, что вызовет искажение его формы, заключающееся в появлении асимметрии положительной и отрицательной полувольт.

Рис. 20 иллюстрирует эффект подавления шумов правильно выбранной постоянной времени и эффект искажения формы сигнала при излишнем увеличении RC синфазного детектора. (При $\tau = 1$ сек и $\tau = 4$ сек искажения отсутствуют, подавляется шум. При $\tau = 12$ сек и $\tau = 30$ сек дальнейшее подавление шума сопровождается искажением формы сигнала. Для устранения искажений следует уменьшить скорость развертки поля.)

Неправильный выбор фазы опорного сигнала синфазного детектора ведет лишь к уменьшению интенсивности сигнала по отношению к шумам, не вызывая дальнейших искажений спектра.

Рассмотрим еще один фактор, который может вызвать искажение вида спектра. Процесс поглощения энергии спин-системой фактически вызывает появление в приемной катушке двух высокочастотных электродвижущих сил, сдвинутых по фазе на 90° .

Если сбалансировать мост по фазе, то при детектировании получим нужный сигнал v .

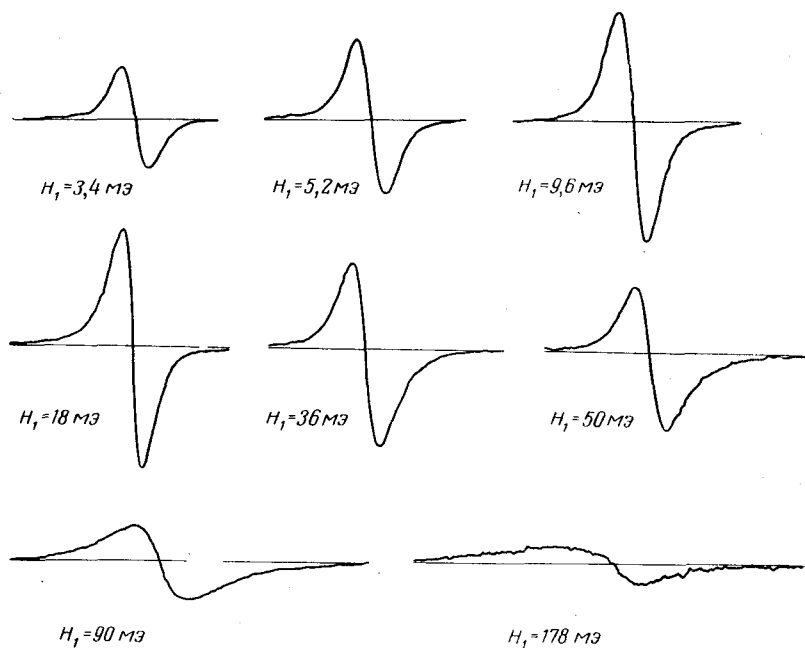


Рис. 19.
Влияние напряженности возбуждающего поля на форму сигнала ЯМР.

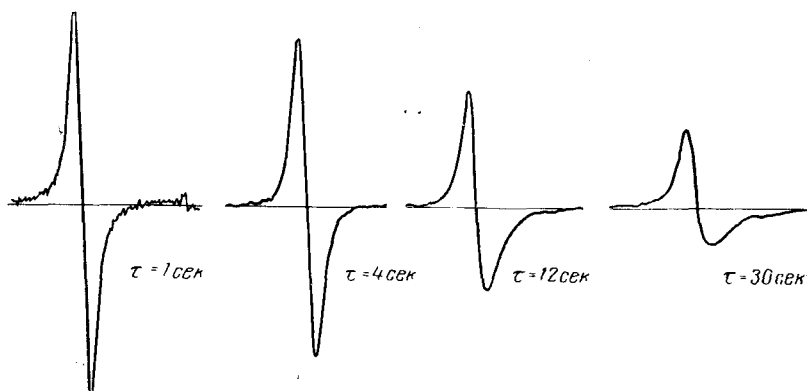


Рис. 20.
Влияние величины постоянной времени синфазного детектора на форму сигнала ЯМР.

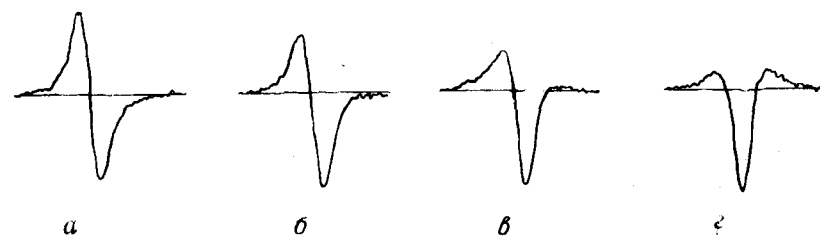


Рис. 21.

Влияние баланса моста на форму регистрируемого сигнала ЯМР:
а — чистый фазовый баланс (регистрируется производная функции поглощения); б, в — незначительный и существенный фазовые разбалансы моста (регистрируется «смесь» сигналов поглощения и дисперсии); г — чистый амплитудный баланс моста при разбалансе фазы (регистрируется производная функции дисперсии).

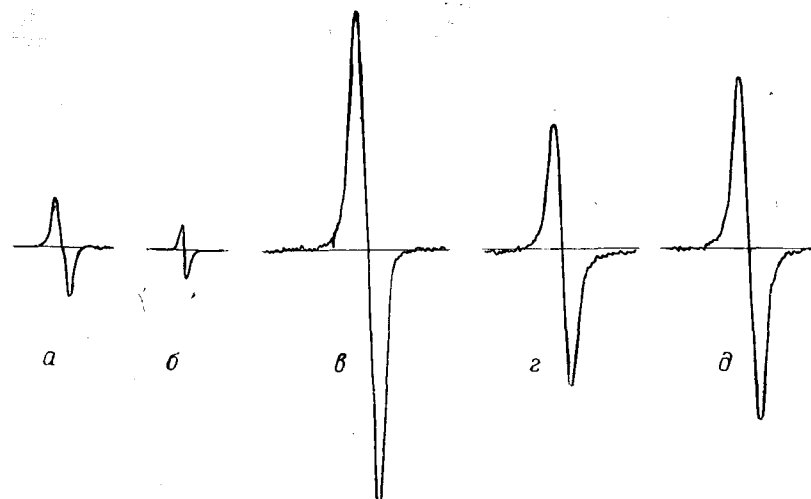


Рис. 22.

Пример подбора условий при записи относительно узкой линии ЯМР (протоны в каучуке при комнатной температуре).

Если сбалансировать мост по амплитуде и разбалансировать по фазе, то при детектировании будет наблюдаться сигнал u . В промежуточных случаях баланса наблюдаемый сигнал будет представлять собой смесь сигналов u и v , и регистрируемый спектр поглощения исказится.

Влияние баланса моста на форму регистрируемого сигнала иллюстрирует рис. 21.

При работе с автодинными датчиками автоматически выделяется сигнал поглощения. Однако в этом случае также могут возникнуть искажения спектра, если ширина регистрируемой линии мала.

В качестве иллюстрации к сказанному выше приведем два примера подбора условий снятия спектров. Запись спектров производилась на ЯМР-спектрометре 5335.

ПРИМЕР I

Образец. Натуральный каучук при комнатной температуре.

Регистрируется спектр протонов. Ожидается узкая линия.

Аппаратура. На координатном устройстве спектрометра устанавливаем мост.

Можно предположить, что автодинный датчик исказит наблюдаемый спектр.

Пробная запись. $H_1 = 5,2$ мэ, $H_M = 0,21$ э.

Получается линия сложной формы (рис. 22, а).

Можно подозревать перемодуляцию.

Вторая запись. $H_1 = 5,2$ мэ, $H_M = 0,025$ э.

Сигнал правильной формы, но его интенсивность мала (рис. 22, б).

Третья запись. $H_1 = 5,2$ мэ, $H_M = 0,025$ э.

Усиление увеличено в восемь раз (рис. 22, в).

Зарегистрирован интенсивный сигнал.

Четвертая запись. Для контроля уменьшаем амплитуду модуляции.

$H_M = 0,012$ э (рис. 22, г).

Интенсивность сигнала упала, ширина линии осталась прежней.

Пятая запись. Для контроля увеличиваем интенсивность возбуждающего поля, $H_1 = 9,6$ мэ.

Амплитуда сигнала выросла (рис. 22, д), ширина линии осталась прежней.

Вывод. Можно считать, что условия, взятые для третьей записи, правильные и истинная ширина линии $\delta H = 0,069$ э.

Примечание. Разрешающая способность прибора $R = 10^4$ при $H_0 = 5000$. Поэтому нет оснований считать наблюдаемую ширину линии приборным фактором.

ПРИМЕР II

Образец. Полиметилметакрилат при температуре 77°K (-196°C).

Регистрируется спектр протонов. Ожидается широкая линия.

Аппаратура. На координатном устройстве спектрометра устанавливаем автодинный датчик. (При широких линиях работать с ним проще.)

Пробная запись. $H_M = 3,1$ э; $\frac{dH_0}{dt} = 58$ мэ/сек;

$RC = 30$ сек.

Регистрируется широкая линия (рис. 23, а).

Можно предположить, что структура искажена вследствие перемодуляции.

Вторая запись. $H_M = 0,42$ э, остальные условия сохранены. Явно выраженное наличие структуры (рис. 23, б), но наблюдается асимметрия сигнала.

Третья запись. Уменьшаем постоянную времени $RC = 4$ сек и несколько уменьшаем усиление.

Наблюдается симметричный сигнал (рис. 23, в) с хорошим разделением линий, но несколько зашумленный.

Четвертая запись. Увеличиваем постоянную времени $RC = 12$ сек и уменьшаем скорость развертки $\frac{dH_0}{dt} = 29$ мэ/сек. Получается спектр, пригодный для обработки (рис. 23, г).

Обработка спектров ядерного магнитного резонанса в случае широких линий сводится в основном к определению ширины линии, расчету момента второго порядка и объяснению наблюдаемой формы линии.

Наиболее удобно под шириной линии понимать расстояние между точками ее наибольшего наклона к оси абсцисс. Измере-

ние ширины линии по записи на спектрометре не представляет труда, так как эти точки соответствуют двум экстремумам производной, регистрируемой спектрометром.

Момент второго порядка резонансной линии согласно уравнению (II-42) определяется соотношением

$$\Delta H_2^2 = \int_{-\infty}^{\infty} h^2 g(h) dh \quad (\text{II-68})$$

где h — отклонение внешнего поля от резонансной величины $H_0 = \omega_0/\gamma$ (ω_0 — частота возбуждения) при условии

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(h) dh = 1 \quad (\text{II-69})$$

Фактически зарегистрированная линия $f(h)$ представляет собой производную от $g(h)$, полученную в некотором произвольном масштабе, т. е.

$$f(h) = Ag'(h)$$

где A — неизвестный коэффициент.

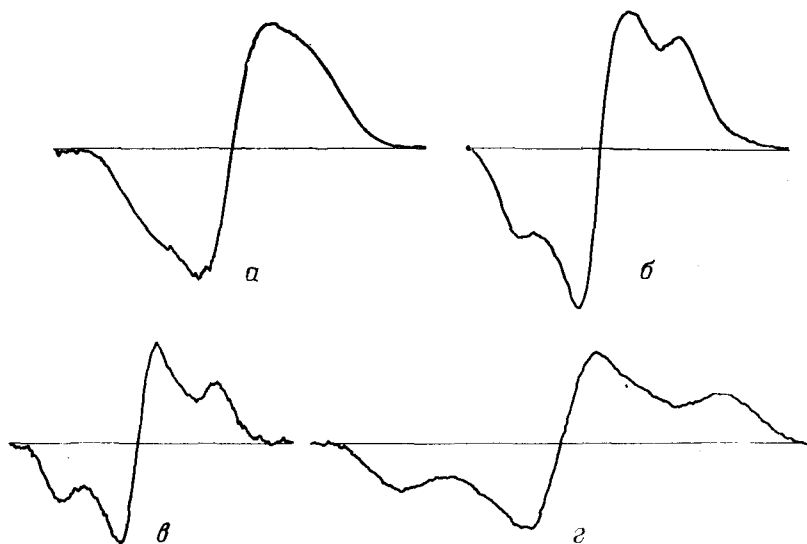


Рис. 23.

Пример подбора условий съема при записи широкой линии (полиметилметакрилат при -196°C).

Интегрируя правую часть равенства (II-68) по частям, найдем при условии, что $g(h)$ убывает быстрее, чем h^{-3} :

$$\Delta H_2^2 = -\frac{1}{3} \int_{-\infty}^{\infty} h^3 g'(h) dh = -\frac{1}{3A} \int_{-\infty}^{\infty} h^3 f(h) dh$$

Аналогично, интегрируя по частям левую часть равенства (II-69), получим:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} g(h) dh = - \int_{-\infty}^{\infty} h g'(h) dh = -\frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} h f(h) dh$$

следовательно,
$$A = - \int_{-\infty}^{\infty} h f(h) dh$$

Таким образом, будем иметь:

$$\Delta H_2^2 = \frac{1}{3} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} h^3 f(h) dh}{\int_{-\infty}^{\infty} h f(h) dh} \quad (\text{II-70})$$

где $f(h)$ — производная от резонансной линии, зарегистрированная спектрометром.

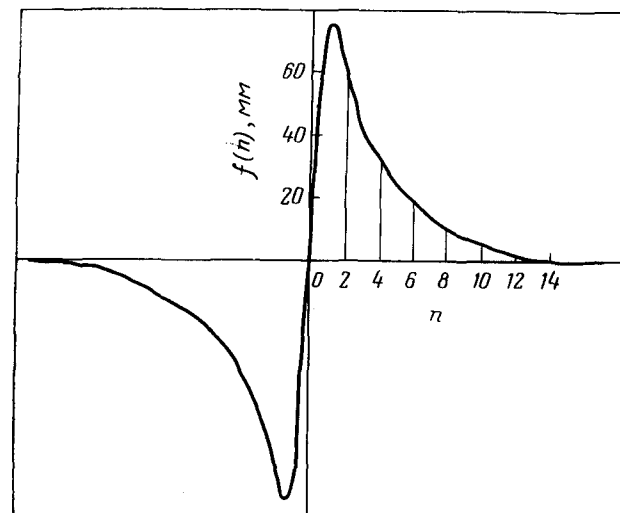


Рис. 24.

Графический расчет второго момента широкой линии.

Расчет ΔH_2^2 по экспериментальной кривой может быть произведен графически. Для этого разделим ось абсцисс кривой $f(h)$ на равные части. Пусть цена деления равна c эрстед.

Тогда, заменяя интегрирование суммированием, можем записать:

$$\Delta H_2^2 = \frac{1}{3} \frac{\sum (nc)^3 f(nc) \cdot c}{\sum (nc) f(nc) \cdot c} = \frac{c^2}{3} \cdot \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^3 f_n}{\sum_{n=1}^{\infty} n f_n}$$

где n — номер отрезка на оси абсцисс;

f_n — ордината экспериментальной кривой, соответствующая этому номеру.

Проиллюстрируем метод расчета ΔH_2^2 на примере экспериментальной кривой (рис. 24). Расчет сделаем для одной правой половины кривой (кривая симметрична).

Ось абсцисс разделим на равные отрезки ценой по 0,7 э. В каждой точке деления построим ординаты кривой и измерим их длину в мм.

Результаты расчета сведем в таблицу:

n	n^3	f_n	$n f_n$	$n^3 f_n$
1	1	71	71	71
2	8	45	90	360
3	27	38	114	1016
4	64	30	120	1920
5	125	23	115	2875
6	216	18	108	3888
7	343	13	91	4459
8	512	10	80	5120
9	729	7	63	5103
10	1000	5	50	5000
11	1331	3	33	3993
12	1728	2	24	3456
13	2197	1	13	2197

$$\sum_{n=1}^{n=13} n f_n = 972$$

$$\sum_{n=1}^{n=13} n^3 f_n = 39\,458$$

$$(\Delta H_2^2)_{\text{экс}} = \frac{c^2}{3} 40,4 = 6,6 \text{ э}^2$$

Экспериментально полученный момент второго порядка фактически несколько увеличен вследствие конечных величин амплитуды модуляции, скорости развертки, постоянной времени синфазного детектора и амплитуды возбуждающего поля.

Для учета влияния этих факторов на величину момента второго порядка можно ввести поправки:

а) на конечную амплитуду модуляции ¹:

$$(\Delta H_2^2)_{\text{ист}} = (\Delta H_2^2)_{\text{экс}} - \frac{H_m^2}{4} \quad (\text{II-71})$$

б) на конечную скорость прохождения резонанса при отличной от нуля постоянной времени синфазного детектора ¹:

$$(\Delta H_2^2)_{\text{ист}} = (\Delta H_2^2)_{\text{экс}} - \left(RC \cdot \frac{dH_0}{dt} \right)^2 \quad (\text{II-72})$$

Чтобы ошибка при пользовании этой формулой не превышала 0,5 %, следует брать скорость развертки:

$$\frac{dH_0}{dt} \leq \frac{\sqrt{\Delta H_2^2}}{RC} \quad (\text{II-73})$$

Для учета влияния конечной амплитуды возбуждающего поля на величину второго момента линии можно снять спектр при разных значениях H_1 и, построив зависимость ΔH_2^2 от H_1 , экстраполировать эту зависимость к нулевому значению амплитуды возбуждающего поля.

Регистрация и обработка спектров высокого разрешения. Ввиду высоких требований, предъявляемых к стабильности и разрешающей способности спектрометров высокого разрешения, процесс регистрации спектров часто не является тривиальной задачей.

Рабочее состояние спектрометра достигается после более или менее длительного прогрева всей аппаратуры. Время прогрева может составлять 1—2 ч и обычно указывается в инструкции по эксплуатации прибора. Однако даже после надлежащего прогрева еще нельзя гарантировать, что нужное разрешение получится при тех же положениях ручек коррекции градиентов, при которых прибор был выключен накануне. Поэтому первой операцией после прогрева прибора является настройка его на нужное разрешение. Эта настройка обычно осуществляется по контрольному образцу, которым в настоящее время служит большей частью этилбензол, точнее говоря, спектр его метильного триплета.

В большинстве приборов прежних выпусков настройка осуществлялась путем механического перемещения датчика по трем координатным осям в зазоре магнита с помощью специального координатного механизма.

В современных спектрометрах для этой цели служат описанные выше шиммирующие устройства, хотя некоторые приборы дополнительно снабжены механизмами для перемещения датчиков.

При настройке прибора на пучное разрешение сигнал контрольного образца наблюдается на экране осциллографа. По-видимому, только в одном из серийных приборов (А-60, США) настройка осуществляется по интенсивности контрольного сигнала, регистрируемой обычным измерительным прибором.

При неудовлетворительной однородности поля наблюдаемый сигнал получается широким и мало интенсивным и может иметь различную форму, определяемую совокупным влиянием всех градиентов. При настройке прибора необходимо учитывать следующее.

Так как образец обычно имеет форму цилиндра с осью, направленной вдоль оси y , то при наличии одного y -градиента форма сигнала должна приближаться к прямоугольной (рис. 25, а). При наличии одного x -градиента или одного z -градиента сигнал имеет симметричную форму с острой вершиной и пологими скатами (рис. 25, б). При квадратичных градиентах сигнал имеет несимметричную форму: он либо медленно возрастает и быстро спадает, либо быстро возрастает и медленно спадает (рис. 25, в, г).

Быстрое возрастание и медленное спадание сигнала при развертке в направлении от меньших полей к большим свидетельствует о том, что поляризующее поле убывает от центра образца к краям, т. е. имеет выпуклый характер. Обратная картина говорит о том, что в центре образца поле меньше, чем по краям.

Наблюдаемая на экране осциллографа форма сигнала усложняется как совместным действием всех градиентов, так и переходными процессами в спин-системе при быстром прохождении резонансной области. Эти переходные процессы сопровождаются появлением колебаний (возникающих после прохождения центральной области резонанса) — вигглей.

При неудовлетворительной однородности и не слишком большой скорости прохождения через резонанс виггли обычно отсутствуют.

Рис. 25.

Теоретическая форма сигналов от одиночной узкой линии при различных градиентах поля: а — наличие только y -градиента; б — только x - или только z -градиента; в, г — квадратичный градиент отрицательного и положительного знака (напряженность поля возрастает слева направо).

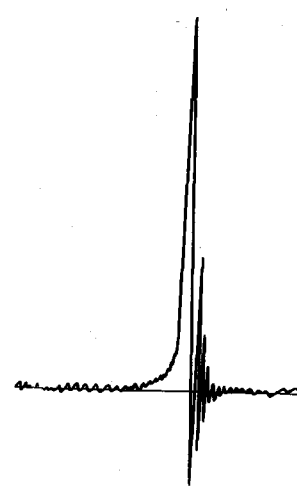
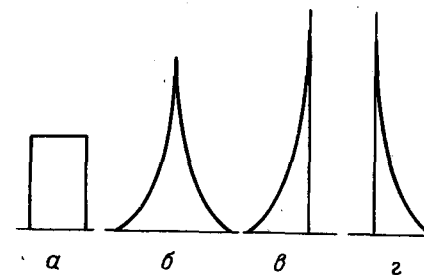


Рис. 26.

Одиночная узкая линия ЯМР при быстром прохождении через резонанс.

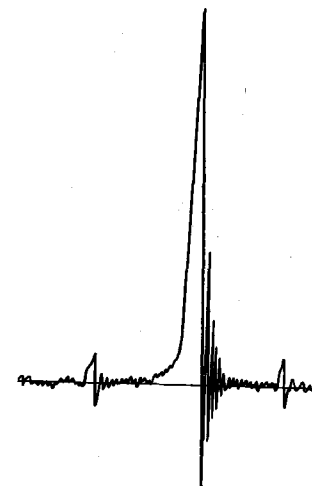


Рис. 27.

Появление сателлитов в спектре ЯМР при недостаточно быстром вращении турбинки.

С помощью компенсации градиентов поля удается получить разрешающую способность прибора порядка 10^7 . При достижении этой разрешающей способности интенсивность контрольного сигнала сильно увеличивается и при скоростях развертки больших 50 м/сек после сигнала появляются виггли (рис. 26).

Для усреднения оставшихся градиентов применяется вращение образца. К вращению следует переходить после того, как будет получено хорошее разрешение с неподвижным образцом.

Скорость вращения турбинки должна составлять несколько сотен оборотов в минуту. Слишком большая скорость вращения может привести к размазыванию жидкости по стенкам ампулы. Недостаточно высокая скорость вращения приводит к возникновению сателлитов, т. е. боковых спутников основного сигнала, расположенных по обе его стороны на расстояниях, соответствующих частоте вращения турбинки (рис. 27). Появление спутников, как указывалось, объясняется тем, что вращение какой-либо точки образца в поле с неоднородностью ΔH эквивалентно наложению на эту точку переменной продольной составляющей поля с амплитудой $\Delta H/2$ и частотой, равной частоте вращения ω_T .

Это и ведет к появлению боковых полос. Однако если

$$\frac{\gamma \Delta H}{\omega_T} \ll 1$$

то интенсивность всех боковых полос пренебрежимо мала. Следовательно, чтобы сателлиты исчезли, скорость вращения турбинки (f) должна удовлетворять соотношению

$$f \gg \frac{\gamma \Delta H}{2\pi}$$

При $H_0/\Delta H = 10^7$ и $H_0 = 15\,000$ получим $f \gg 5$ об/сек.

Поэтому можно взять, например, $f = 40$ об/сек = 2400 об/мин.

Выше было указано, что вращение образца не позволяет компенсировать градиенты поля вдоль оси вращения. Поэтому после включения турбинки приходится изменять токи цепей коррекции y -градиента и квадратичного градиента, а иногда несколько изменить и положения ручек управления компенсацией остальных градиентов (или переместить датчик в зазоре).

Для установления факта достижения оптимального разрешения по картине спектра, наблюдаемого на экране осциллографа, требуется, конечно, опыт, так как эта картина обычно сильно искажена вигглями.

Кроме основного условия успешной регистрации спектра высокого разрешения (достижения предельной разрешающей способности прибора) необходимо, чтобы отсутствовало насыщение и чтобы скорость прохождения через резонанс не была слишком большой.

Как говорилось выше, излишнее увеличение напряженности возбуждающего поля может привести к расширению линии и уменьшению интенсивности сигнала. В условиях снятия сложного спектра, состоящего из ряда тесно расположенных линий, это будет означать ухудшение разрешающей способности и уменьшение чувствительности прибора (рис. 28).

Точно так же регистрируемый спектр может быть искажен, если не выполнено условие медленного прохождения через резонанс:

$$\frac{dH_0}{dt} \ll \gamma (\delta H)^2$$

При регистрации очень узких линий в жидкостях это условие часто трудно бывает выполнить, так как требуемая скорость развертки становится в некоторых приборах сравнимой с дрейфами поля. При нарушении условия стационарности виггли могут исказить интенсивность линии и изменить положение ее соседних линий спектра.

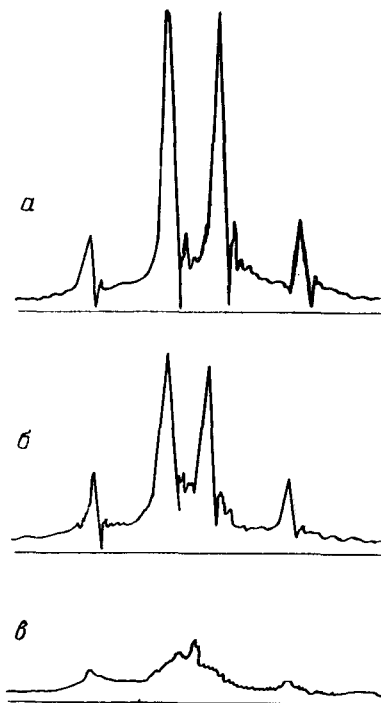


Рис. 28.
Влияние насыщения на форму сигнала ЯМР:

а — при малой амплитуде высокочастотного поля; б — амплитуда поля увеличена, а коэффициент усиления уменьшен в 3,4 раза; в — амплитуда увеличена еще в 3,4 раза.

На рис. 29, а показан спектр CH_3 -группы этилбензола, полученный на ЯМР-спектрометре 5535 при очень медленном прохождении через резонанс. Для сравнения на рис. 29, б представлен тот же спектр при повышенной скорости прохождения.

При работе со спектрометром высокого разрешения нередко возникает необходимость в проверке стабильности магнитного поля. Для этой цели в спектрометрах обычно предусмотрены соответствующие приборы и контрольные гнезда.

Для точной оценки величины и характера нестабильностей можно рекомендовать следующий, часто теперь применяемый способ. В основной датчик спектрометра устанавливают контрольный образец, дающий одиночную и достаточно интенсив-

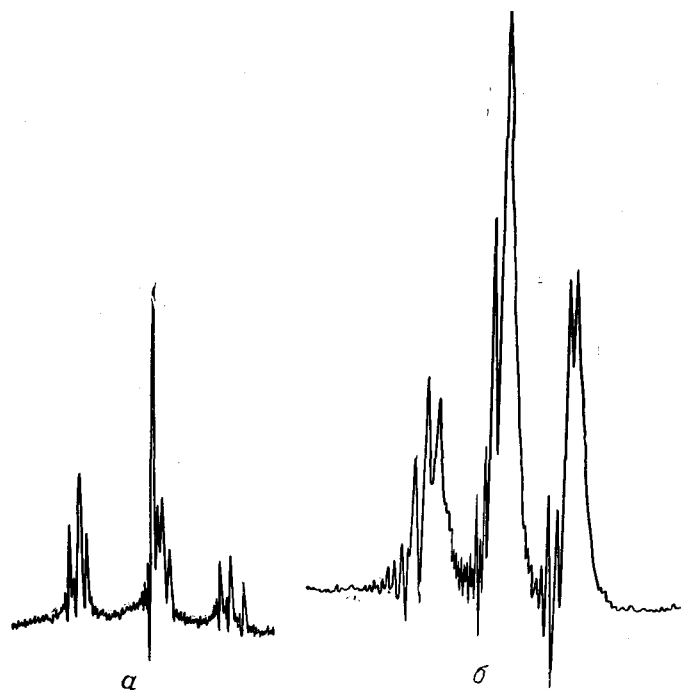


Рис. 29. Спектр CH_3 -группы этилбензола при медленном прохождении (а) и искаженный переходными процессами (б) вследствие относительно быстрого прохождения (направление развертки изменено).

ную линию протонов шириной около 10 *гу*. В качестве такого образца можно взять воду с небольшой примесью парамагнитных солей для уширения линии до указанной величины. Ширина этой линии может быть измерена предварительно или определена непосредственно при измерении стабильности путем записи с калибровочным сигналом или на калиброванной карте.

При указанных условиях и разрешении около 10^7 интенсивность этой линии достаточна, чтобы при оптимальном значении возбуждающего поля получить отклонение регистрирующего прибора почти на всю шкалу (без заметных шумов в отсутствие сигнала).

После определения ширины линии ее записывают на самописце без калибровочного сигнала. Затем развертку прибора выключают и ручкой смещения поля выводят перо самописца на боковой скат линии на высоте, соответствующей наибольшему наклону касательной к линии. Если бы спектрометр был абсолютно стабилен, то при выключенной развертке перо оставалось бы на начальной высоте неопределенно долго. Вследствие любых изменений поля (кратковременных или медленных) перо будет колебаться, причем размах колебаний будет пропорционален размаху колебаний поля, пока, конечно, колебания пера не выйдут за пределы более или менее линейного участка ската линии.

Картина получается особенно наглядной, если, не включая развертки, включить движение ленты или каретки самописца. В этом случае легко наблюдать весь характер нестабильности прибора: кратковременные рывки и медленные дрейфы поля.

Очевидно, что, зная ширину линии, легко рассчитать численное значение нестабильности (рис. 30).

Анализ спектров высокого разрешения может дать информацию: о величинах химических сдвигов эквивалентных ядер в молекуле относительно сигнала эталонного вещества, о величинах констант спин-спинового взаимодействия между неэквивалентными группами и об относительных числах эквивалентных ядер в каждой группе. По этим данным можно сделать заключение о структуре и химическом строении изучаемого вещества.

В соответствии с этим обработка спектров состоит в измерении расстояний между линиями спектра, в измерении положений этих линий относительно резонансной линии эталона и в измерении относительных интенсивностей линий.

В современных спектрометрах запись спектра производится на калиброванных картах, так что возможен непосредственный отсчет расстояний в миллионных долях от напряженности поляризирующего поля или в единицах частоты.

В некоторых спектрометрах регистрируемый спектр калибруется путем модуляции поляризирующего поля низкочастотной компонентой. Расстояние между боковыми полосами спектра, равное частоте модуляции, служит масштабом для определения расстояний между линиями спектра.

При определении химических сдвигов H^1 в качестве эталонов применяют тетраметилсилан, бензол, воду, уксусную кислоту и др.

Для получения сигнала эталонного вещества одновременно со спектром исследуемого оба вещества иногда просто смешивают. Этот метод носит название метода внутреннего эталона. Если почему-либо смешивание анализируемого и эталонного вещества нежелательно, то последнее помещают в изолированное отделение (например, в отдельный капилляр) в ампуле, содержащей исследуемое вещество.

При использовании метода внешнего эталона в измеренное значение химического сдвига нужно вводить поправку на различие в магнитных восприимчивостях анализируемого и

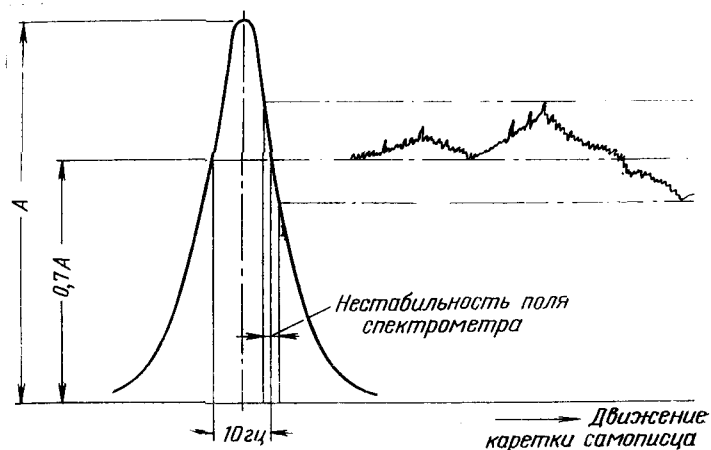


Рис. 30.
Измерение нестабильности спектрометра.

эталонного веществ. Эта поправка может быть весьма существенной и достигать $5 \cdot 10^{-7}$.

При определении чисел эквивалентных ядер в группах следует иметь в виду, что эти числа пропорциональны не амплитудным, а интегральным интенсивностям резонансных линий. В связи с этим в спектрометры вводят интеграторы.

В простейших случаях (слабое спин-спиновое взаимодействие) интерпретация полученных результатов не представляет большого труда. При анализе более сложных спектров применяют вспомогательные приемы. Один из них, позволяющий отличить химический сдвиг от расщепления за счет спин-спинового взаимодействия, заключается в повторной записи спектра при двух различных значениях частоты возбуждающего поля (и на двух соответствующих напряженностях поляризирующего поля). При этом используют то обстоятельство, что химический сдвиг пропорционален напряженности поляризирующего поля, а постоянная спин-спинового взаимодействия от него не зависит.

Вторым приемом, используемым при анализе спектров, является метод изотопного замещения. Он широко применяется при изучении ЯМР в полимерах и будет описан ниже.

Наконец, еще одним средством облегчения анализа сложных спектров, которое начинает все шире использоваться с появлением специальной аппаратуры, может служить метод двойного ядерного резонанса. Этот метод состоит в том, что на исследуемый образец одновременно накладывают два радиочастотных поля — одно поле с большой интенсивностью и с частотой, соответствующей резонансу одной группы ядер, и другое поле со слабой интенсивностью и с частотой, равной частоте резонанса другой группы. В ходе эксперимента наблюдают резонанс группы, возбуждаемой слабым полем. В этих условиях мультиплетное расщепление линии этой группы, вызванное спин-спиновым взаимодействием ее ядер с ядрами группы, возбуждаемой сильным полем, почти полностью уничтожается и спектр упрощается.

Этот метод применим в случае слабого спин-спинового взаимодействия, т. е. когда константа J много меньше величины химического сдвига δ .

Рассмотрим, например, молекулу типа АВ, содержащую два спина со спиновым числом $1/2$ и характеризуемую химическим сдвигом δ и постоянной спин-спинового взаимодействия J .

При $J \ll \delta$ спектр этой молекулы состоит из двух пар линий одинаковой интенсивности, причем в каждой паре линии разде-

лены расстоянием J (стр. 81). Такой спектр можно получить, если возбуждать резонанс переменным полем постоянной частоты ω и изменять поляризующее поле, постепенно проходя резонансную область. Точно такой же спектр получится, если оставить поляризующее поле постоянным, но непрерывно изменять частоту возбуждающего поля.

Предположим теперь, что в условиях этого эксперимента на образец действует еще одно переменное поле с интенсивностью H_{1A} и частотой ω_A , равной резонансной частоте протонов группы А. Расчет показывает, что когда частота первого возбуждающего поля достигнет области резонанса ядер В, то вместо прежних двух линий, соответствующих этим ядрам, получатся три, расположенные на частотах $\omega_B + 2a$; ω_B ; $\omega_B - 2a$ и имеющие интенсивности $\cos^2 \theta$; $2\sin^2 \theta$; $\cos^2 \theta$. В этих соотношениях

$$a = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} J^2 + \gamma^2 H_{1A}^2}; \quad \operatorname{tg} \theta = \frac{2\gamma H_{1A}}{J}$$

При слабых интенсивностях дополнительного поля, точнее при $2\gamma H_{1A} \ll J$, интенсивность средней линии весьма слаба, а крайние линии практически находятся в тех точках, где они наблюдались бы в отсутствие поля H_{1A} .

С увеличением амплитуды H_{1A} дополнительного поля интенсивность средней линии растет, а интенсивность крайних линий падает и они раздвигаются в стороны.

При $\gamma H_{1A} \gg J/2$ практически остается лишь одна средняя линия. Заметим, что условие исчезновения мультиплетной структуры ($\gamma H_{1A} \gg J/2$) часто оказывается более сильным, чем условие обычного насыщения резонанса $\gamma H_{1A} \sqrt{T_1 T_2} \gg 1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Н. М., Москалев В. В., Вестник ЛГУ. № 10, вып. 2, 55 (1960).
2. Попп Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Издательство, 1962.
3. Шифф Л., Квантовая механика, Издательство, 1957.
4. Andrew E., Phys. Rev., **91**, 425 (1953).
5. Bloembergen N., Nuclear Magnetic Relaxation, Thesis, Leiden, 1948.
6. Corio P. L., Chem. Rev., **6**, 363 (1960).
7. McConnell J., J. Chem. Phys., **28**, 430 (1958).

Глава третья

Изучение
структуры
полимеров
методом ЯМР.....145

Глава четвертая

Изучение
молекулярного
движения
в полимерах
методом ЯМР.....219

Глава пятая

Изучение
химических
процессов
в полимерах
методом ЯМР.....261

Глава шестая

Применение
метода ЯМР
для количественного
анализа
полимеров.....299

Литература.....311

1
ФОРМА
ЛИНИЙ
СПЕКТРА ЯМР
ПОЛИМЕРОВ.....148

2
ИЗУЧЕНИЕ
КРИСТАЛЛИЧНОСТИ
ПОЛИМЕРОВ.....157

3
ЯДЕРНЫЙ
МАГНИТНЫЙ
РЕЗОНАНС
В ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРАХ.....171

4
ИЗУЧЕНИЕ
СТРОЕНИЯ
ЦЕПИ
ПОЛИМЕРА.....189

Глава третья

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР

Под структурой, в широком смысле слова, подразумевается как строение твердого тела (кристаллическая решетка, ориентация структурных элементов), так и химическая структура макромолекул (строение цепи, стереорегулярность).

Метод ЯМР неоднократно использовался при изучении кристаллической структуры (см. ¹⁰) и является ценным дополнением к рентгенографическому методу. Теоретически показано ⁴⁷¹, что, изучая зависимость второго момента линии ЯМР от угла поворота монокристалла в магнитном поле вокруг четырех осей, можно рассчитать 15 структурных параметров и определить размеры элементарной ячейки и координаты трех ядер. Однако из-за сложности структуры и трудности получения совершенных монокристаллов полимеров такой прямой подход к изучению их строения практически невозможен. Изменение формы, ширины и второго момента линии в зависимости от положения образца в магнитном поле наблюдается лишь для ориентированных полимеров (волокон и пленок) и может быть использовано для получения данных о характере ориентации. Для неориентированного полимера в блоке можно получить информацию о структуре по форме линии, а также по величине второго момента при низких температурах, когда заторможены молекулярные движения.

Наиболее полные данные о химической и стереохимической структуре макромолекул дает изучение спектров ЯМР высокого разрешения растворов полимеров, но некоторые выводы могут быть сделаны и по температурной зависимости линии ЯМР полимера в блоке.

ФОРМА ЛИНИЙ СПЕКТРА ЯМР ПОЛИМЕРОВ¹¹⁰

Спектр ЯМР полимера в блоке (т. е. в виде конденсированной системы), как правило, представляет собой одну линию колоколообразной формы, что объясняется диполь-дипольным взаимодействием большого числа ядер. Однако иногда линия приобретает более сложную форму с более или менее четко выраженной структурой.

Усложнение линии может быть вызвано разными причинами: наличием в полимере слабо взаимодействующих групп атомов; влиянием химического сдвига; наличием двух фаз в системе.

Точный квантово-механический расчет формы линии ЯМР такой сложной системы, как твердый полимер, в настоящее время, вероятно, невозможен. По-видимому, целесообразным является качественное описание и систематизация экспериментальных данных.

Наличие в полимере слабо взаимодействующих групп атомов. Линии спектра ЯМР изолированных групп атомов, состоящих из двух или трех ядер (например, CH_2 , CF_2 , CH_3 , CF_3), имеют сложную форму, которая может быть рассчитана теоретически (см. стр. 89). Такие группы могут содержаться в полимере, и в тех случаях, когда расстояние между этими группами в блоке значительно больше, чем расстояние между протонами или атомами фтора в группе, уширение линии, вызванное взаимодействием групп настолько мало, что форма линии искажится незначительно и характерная структура линии сохранится.

Так, линия ЯМР метильной группы представляет собой триплет. Как показали Поулс и Гутковский⁵⁶⁴, даже при гауссовом добавочном уширении 8 э^2 , имеются четко выраженные экстремумы на кривой производной функции поглощения на расстоянии $\pm 8 \text{ э}$ от центра линии.

На рис. 31 приведены линии ЯМР полимеров, содержащих метильные группы (полиметилметакрилата, поликарбоната и бутилкаучука), и низкомолекулярного вещества — метилхлороформа CH_3CCl_3 , снятые при низкой температуре.

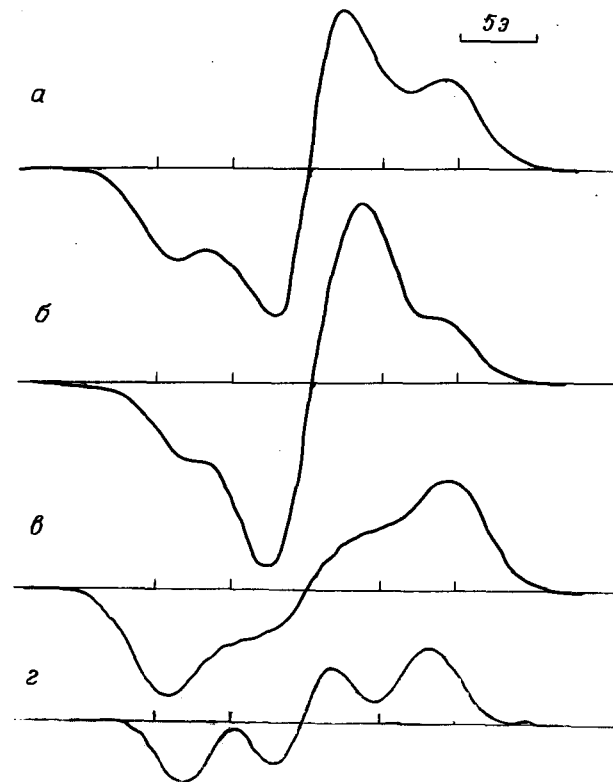
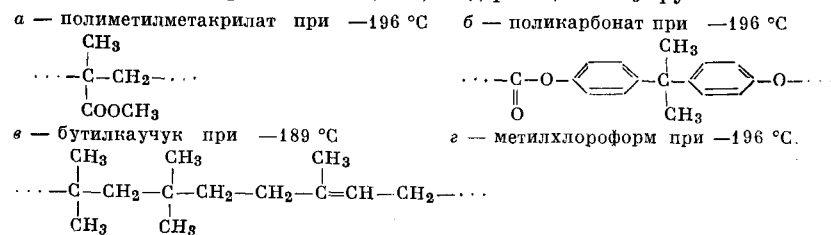


Рис. 31.

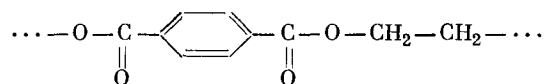
Линии спектра ЯМР веществ, содержащих CH_3 -группы¹¹⁰:



Видно, что форма линии спектров всех этих веществ сложная и ширина между внешними экстремумами составляет около 16 э.

Метиленовая группа дает дублет на спектре с расстоянием между внешними экстремумами около 10 э. В спектре полиэтилена при -196°C есть лишь намек на дублетную структуру линии (рис. 32); очевидно, сказывается сильное взаимодействие между CH_2 -группами в цепи и в соседних цепях. Это подтверждается и значительным увеличением второго момента линии (до 28 э^2), тогда как вклад изолированной CH_2 -группы во второй момент равен $11,2 \text{ э}^2$. При введении в цепь полимера атомов хлора расстояние между CH_2 -группами увеличивается, что способствует появлению лучше выраженной дублетной структуры линии.

В полиэтилентерефталате (ПЭТФ)



имеются протоны метиленовых групп и фенильных ядер. Если заменить в ядрах три атома водорода на дейтерий, то один оставшийся протон слабо взаимодействует с метиленовыми протонами, и получается сложная линия ЯМР ⁷⁰⁶.

Ориентация макромолекул способствует проявлению формы линии CH_2 -группы в общем контуре линии ЯМР полимера, как это видно на спектрах пленок ПЭТФ одноосной и двухосной вытяжки (см. стр. 173).

Сложная структура линии ЯМР, обусловленная наличием слабо взаимодействующих групп, проявляется, как правило, лишь в спектрах, снятых при низкой температуре, когда молекулярные движения заторможены. Это видно из сопоставления линий полиметилметакрилата и поликарбоната при -196°C (см. рис. 31) и при комнатной температуре (рис. 33 и 34). Наблюдение сложной линии ЯМР увеличивает получаемую из спектра информацию. Так, по изменению формы линии поликарбоната были сделаны выводы о механизме термической деструкции полимера, подтвержденные данными других методов ⁶⁵ (см. гл. V).

Проявление химического сдвига в спектре ЯМР полимера в блоке. Ширина линии спектра ЯМР полимеров в блоке (в кристаллическом, стеклообразном и высокоэластичном состоянии) составляет $0,1 \div 20 \text{ э}$.

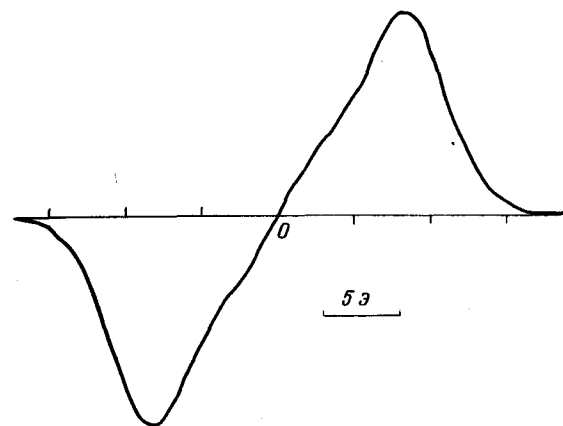


Рис. 32.
Линия спектра ЯМР полиэтилена низкой плотности при -196°C ¹¹⁰.

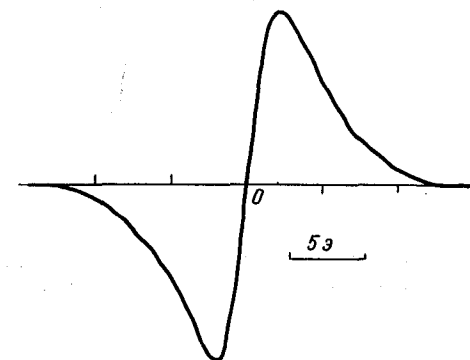


Рис. 33.
Линия спектра ЯМР полиметилметакрилата при комнатной температуре ¹¹⁰.

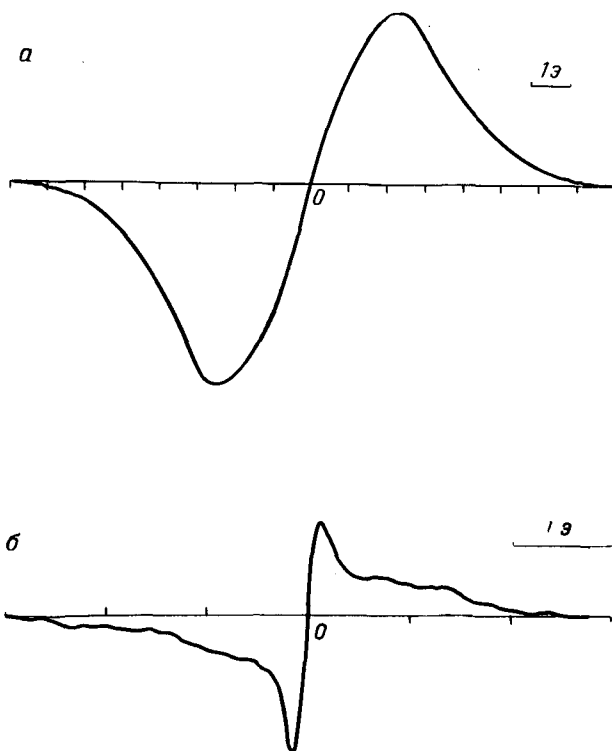


Рис. 34.
Линия спектра ЯМР поликарбоната ¹¹⁰:
а — при комнатной температуре; б — при 176 °С.

Химический сдвиг для водорода при обычно применяемых напряженностях магнитного поля не превышает сотых долей эрстеда и практически не проявляется в спектрах полимеров.

Для ядер фтора химический сдвиг на порядок больше, чем у протонов, и линия ЯМР, если она достаточно узка, может иметь сложную форму, обусловленную химическим сдвигом. В работе Любимова с сотрудниками ⁸⁰ обнаружен в спектре ЯМР сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена при 90 °С химический сдвиг от резонанса CF_2 - и CF_3 -групп. При съемке спектра этого сополимера с помощью мостового датчика дублетная структура линии видна уже при 60 °С (рис. 35).

Наблюдался также химический сдвиг от резонанса фтора в спектре ЯМР кристаллического сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена ⁷¹⁶ и фторкаучуков ¹¹.

Двухфазные системы. Появление линий ЯМР сложной формы может быть следствием того, что в системе атомы одного и того же элемента входят в состав двух фаз, причем молекулярная структура или подвижность в обеих фазах неодинакова.

Ядра той фазы, в которой больше межатомные расстояния или больше подвижность, дают узкую линию; на нее

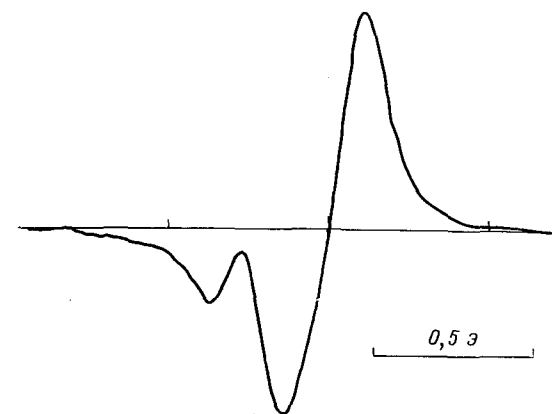


Рис. 35.
Линия фтора спектра ЯМР сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом при 60 °С ¹¹⁰

накладывается широкая линия от второй фазы. Получается спектр ЯМР, состоящий из двух компонент широкой и узкой. Линии ЯМР такой формы характерны для полимеров, содержащих примесь низкомолекулярных веществ, например влагу (см. гл. VI), полимеров, в которых имеются области с различной плотностью пространственной сетки (см. гл. V), и полимеров, в которых имеются аморфные и кристаллические области.

Сложная структура линии ЯМР в двухфазных системах появляется, как правило, лишь при высокой температуре, когда в одной из фаз молекулярное движение настолько интенсивно, что получается узкая линия. При понижении температуры структура исчезает, как видно из сопоставления спектров полиформальдегида, снятых при -60 и -10 °C (см. стр. 156).

Один и тот же полимер может давать сложную линию ЯМР как при низкой, так и при высокой температуре съемки; причем это вызывается разными причинами. Так, поликарбонат при низкой температуре дает сложную линию ЯМР, характерную для метильной группы (рис. 31, б), при комнатной температуре — простую линию (рис. 34, а), а при повышенной температуре — снова сложную линию (рис. 34, б), на этот раз — обусловленную усилившимся молекулярным движением в аморфных областях полимера.

В некоторых случаях и на одном и том же спектре может наблюдаться структура линии, обусловленная двумя причинами, например в спектре ЯМР ориентированного ПЭТФ на дуплетную форму линии, характерную для CH_2 -группы, накладывается узкая линия, характерная для аморфных областей полимера (см. стр. 173).

Вторая производная функции поглощения ¹¹³. Особенности формы линии весьма четко проявляются при записи второй производной функции поглощения. Если линия имеет простую колоколообразную форму, то по второй производной можно судить о том, близка ли функция формы линии к лоренцевой или к гауссовой. Для этого достаточно определить отношение высоты боковых максимумов к высоте центрального минимума. Для линии лоренцевой формы это отношение равно 0,25, а для гауссовой $2/e^{3/2} \approx 0,45$. Так, для линии ЯМР полиметилметакрилата, снятой при комнатной температуре (рис. 36), отношение высот экстремумов равно 0,29, а для линии ЯМР изотактического полипропилена при -196 °C (77 °K) это отношение равно 0,44. Очевидно, в первом случае форма линии близка к лоренцевой, а во втором — к гауссовой.

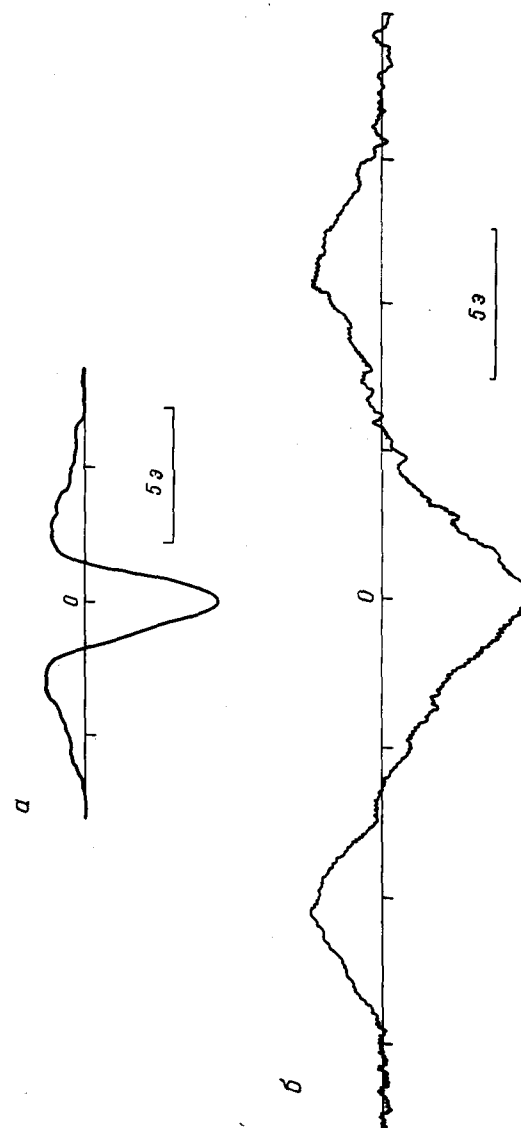


Рис. 36.
Форма записи второй производной линии спектра ЯМР из:
а — полиметилметакрилата при комнатной температуре;
б — изотактического полипропилена при -196 °C.

Преимущества изучения ЯМР в полимерах с использованием второй производной функции можно проиллюстрировать на примере записи линии поглощения полиформальдегида (рис. 37).

При низких температурах линия ЯМР полиформальдегида имеет дуплетную структуру, обусловленную CH_2 -группами. При повышении температуры получается двухкомпонентная форма линии. Это объясняется тем, что в этих условиях увеличивается подвижность сегментов аморфных областей полимера, а кристаллические области остаются жесткими.

При -60°C на кривой первой производной (рис. 37, а) имеется лишь намек на дублет, а на кривой второй производной (рис. 37, б) — четкий дублет.

При -25°C на кривой первой производной не видно признаков сложной структуры (рис. 37, в), а на кривой второй производной (рис. 37, г) уже ясно видно наличие двух компонент.

Четко выраженная сложная структура с дополнительными максимумами при записи второй производной наблюдается при -20°C (рис. 37, д), а при записи кривой первой производной лишь при -10°C (рис. 37, ж).

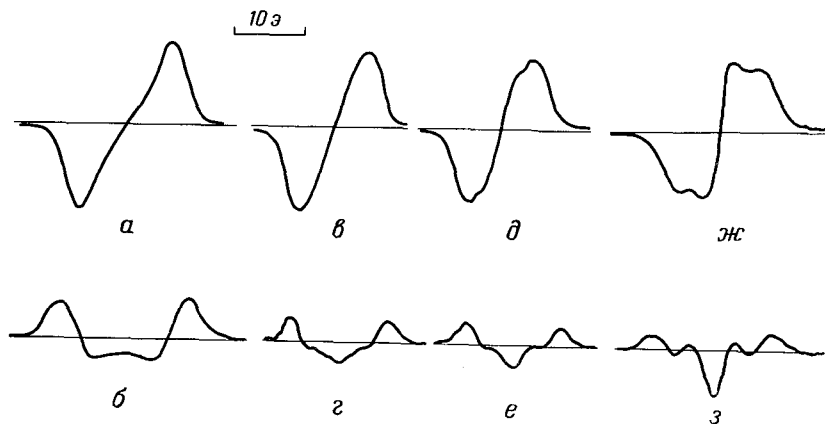


Рис. 37.

Форма записи первой (а, в, д, ж) и второй (б, г, е, з) производных линий спектра ЯМР полиформальдегида при разных температурах ¹¹³.

а, б — при -60°C ; в, г — при -25°C ; д, е — при -20°C ; ж, з — при -10°C .

2

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Отражение кристалличности в спектре ЯМР полимеров.

Уже в первых работах по изучению спектров ЯМР полимеров отмечалось, что в зависимости от степени кристалличности полимера сильно изменяется величина и форма сигнала. Холройд и др. ³⁵⁷ обнаружили, что при быстром охлаждении натурального каучука до -35°C амплитуда сигнала ЯМР остается большой, так как кристаллизация полимера не успевает пройти, а при выдерживании образца при температуре -25°C , близкой к температуре максимальной скорости кристаллизации, наблюдается расширение и ослабление линии. Недавно ⁶⁴⁰ был изучен спектр ЯМР образца натурального каучука, который 25 лет хранился при низкой температуре и имел степень кристалличности (оцененную по плотности) около 30%. Оказалось, что у этого образца температура сужения линии значительно выше, чем у обычного каучука, и ширина линии в интервале от -60 до -40°C существенно больше. Поулс и Кейл ⁵⁶⁹ отмечают сильное различие между кривыми температурной зависимости ширины линии для «нативного» (высококристаллического) ^а препарата политетрафторэтилена и сплавленного полимера и объясняют большой разброс имеющихся в литературе данных по ЯМР политетрафторэтилена разницей в степени кристалличности образцов. У нативного политетрафторэтилена линия ЯМР сужается при более высокой температуре, чем у сплавленного. Аналогичные соотношения наблюдаются и для полиэтилентерефталата ²⁰⁵: нагреванием в вакууме низкомолекулярного форполимера был получен порошкообразный полиэтилентерефталат с весьма совершенной кристаллической решеткой. В спектре ЯМР этого полимера узкая компонента появляется при температуре на 25 град выше, чем в спектре ЯМР неориентированной пленки того же полимера, полученной экструзией из расплава.

^а «Нативным» назван образец, не подвергавшийся нагреву после полимеризации.

Изучение монокристаллов полимеров. Метод ЯМР использовали для изучения структуры так называемых «монокристаллов» полиэтилена, получаемых при охлаждении разбавленных растворов полимера в ксилоле или других растворителях. Сликтер⁶³² показал, что «монокристалл» полиэтилена, не подвергнутый термической обработке, дает простую линию ЯМР (спектр снимался при комнатной температуре). Линия ЯМР препарата после его прогрева до 120–140 °С и последующего охлаждения состоит из двух компонент — широкой и узкой, причем интенсивность узкой компоненты тем больше, чем выше температура прогрева. Для появления узкой компоненты в спектре ЯМР достаточно нескольких минут прогрева образца, равновесная интенсивность узкой компоненты устанавливается после 30 мин термообработки. Петерлин и Пиркмайер⁵⁵³ также наблюдали появление узкой компоненты в линии ЯМР монокристаллического препарата полиэтилена после нагревания его выше 70 °С. Был сделан вывод о том, что узкая компонента сигнала ЯМР соответствует областям с дефектной кристаллической структурой. К такому же выводу пришли Одадзима, Зауэр и Вудворд⁵²⁷, изучившие ЯМР препаратов кристаллов полиэтилена и ряда нормальных парафинов. Так, дефекты решетки, дающие узкую линию

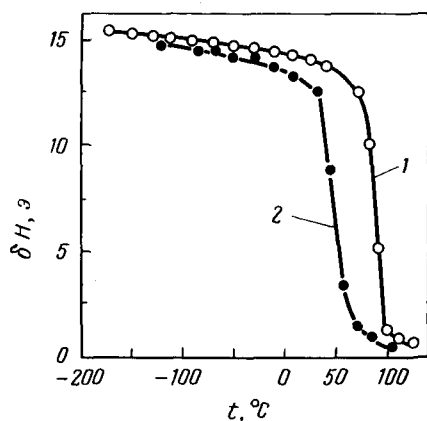


Рис. 38.

Зависимость ширины линии спектра ЯМР (δH) кристаллов полиэтилена от температуры³³⁶:

1 — свежеполученные кристаллы; 2 — через 15 суток.

в спектре ЯМР, были обнаружены не только в полиэтилене, но и в кристаллах $n\text{-C}_{94}\text{H}_{190}$. В определенных условиях термическая обработка монокристаллов полиэтилена приводит к «залечиванию» дефектов решетки, что подтверждается необратимым увеличением ширины и второго момента линии ЯМР²⁹⁰.

Херринг и Смит³⁴⁹ нашли, что в линейном полиэтилене «Марлекс 50», перекристаллизованном из трихлорэтилена, при температуре от –33 до –3 °С происходит переход, связанный с движением разупорядоченных участков цепей, состоящих из шести CH_2 -групп.

Изучая зависимость ширины и формы линий ЯМР от температуры, удалось обнаружить^{315, 687}, что структура монокристалла полиэтилена при хранении постепенно изменяется. Уже через 15 суток температура сужения линии сдвигается с +87 до +47 °С (рис. 38), а через несколько месяцев, судя по форме линии ЯМР, полимер, полученный из раствора, приближается по кристаллической структуре к полимеру, полученному из расплава.

Определение степени кристалличности. Большое внимание привлек вопрос о возможности определения степени кристалличности полимеров по форме линии ЯМР. Еще в 1953 г. Вильсон и Пейк^{720, 721} показали, что в определенном температурном интервале линия ЯМР ^1H в полиэтилене и ^{19}F в политетрафторэтилене имеет структуру, характерную для двухфазной системы (рис. 39). При температуре выше 0 °С линия состоит из двух компонент — узкой и широкой (как показано на рис. 39 пунктиром). Вильсон и Пейк высказали предположение, что узкая линия соответствует аморфной части образца, а широкая — кристаллической.

При отсутствии эффектов насыщения площадь под кривой сигнала пропорциональна числу ядер. Поэтому можно считать, что отношение площадей под кривыми, ограничивающими широкую и узкую компоненту сигнала (или отношение первых моментов линий при записи производной функции поглощения), равно отношению чисел ядер в кристаллической и аморфной части образца.

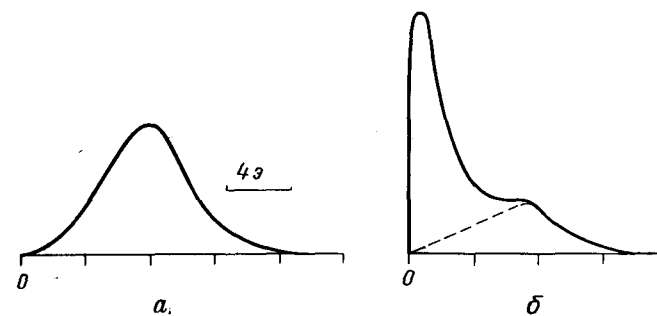


Рис. 39.

Линия спектра ЯМР полиэтилена при разных температурах⁷²⁰ (на рисунке изображены половины кривых):

а — при –183 °С; б — при 3,5 °С.

Применение этого метода для определения степени кристалличности полиэтилена и других полиолефинов при комнатной температуре оказалось весьма успешным. Для ряда полиэтиленов²⁴⁵ со степенью кристалличности ϵ , равной 59—93%, расхождение между величинами ϵ , определенными рентгенографическим методом и методом ЯМР, не превышало 1,8%, причем, как указывал автор, метод ЯМР имел преимущества: лучшую воспроизводимость, нечувствительность к ориентации. Смит⁶⁵⁴ использовал метод ЯМР при изучении ряда полиэтиленов и сополимеров этилена с пропиленом и бутеном-1. На графике (рис. 40) степень кристалличности — удельный объем полимера точки, полученные методом ЯМР и рентгенографическим методом, ложатся на одну прямую. Близкие значения ϵ дает и ИК-спектроскопия. Хорошее согласие между значениями степени кристалличности, определенными методом ЯМР и по плотности, для ряда образцов полиэтилена с разной степенью разветвленности отмечают также Фушилло и Зауэр³⁰⁷.

Однако попытки распространения метода определения кристалличности по Вильсону и Пейку на другие полимеры и применения метода в широком интервале температур не дали удовлетворительных результатов. Для полиэтилена и нейлона

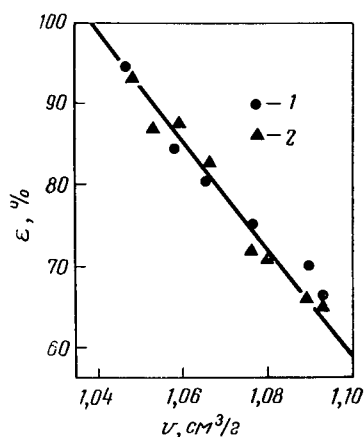


Рис. 40.

Взаимозависимость степени кристалличности (ϵ) и удельного объема (v) для полиолефинов⁶⁵⁴:

1 — рентгенографический метод;
2 — метод ЯМР.

в широком интервале температур степень кристалличности, определенная по относительной величине широкой компоненты сигнала ЯМР, не совпадает с определенной рентгенографическим методом. Это подтверждается измерением на облученных полимерах. Несмотря на то, что облучение снижает кристалличность до нуля, большая величина широкой компоненты линии ЯМР сохраняется, так как образуются поперечные связи³⁰⁶. Для полибутена и полипропилена⁶⁰³, а также для облученного полиэтилена⁶⁴⁷ отмечается значительное расхождение между результатами измерения степени кристалличности по Вильсону и Пейку и другими методами — по плотности и рентгенографическим методом (см. также 337).

Слихтер и Мак-Колл⁶⁵⁰ и Фушилло с сотрудниками³⁰⁵ объяснили причину этих расхождений. Разными методами определения степени кристалличности — рентгенографическим, по удельному объему и методом ЯМР — измеряются разные физические величины. Анализ рентгенограммы дает возможность установить степень упорядоченности в образце; удельный объем зависит от плотности упаковки; форма сигнала ЯМР определяется не только положением цепей и групп в полимере, но и главным образом характером внутримолекулярного движения в нем (см. гл. I). Если в твердом теле имеются подвижные группы, линия ЯМР сужается вследствие усреднения локальных магнитных полей. Сужение наступает тогда, когда время корреляции τ_k меньше 10^{-4} — 10^{-5} сек. Если в образце имеются области (кристаллические) с $\tau_{k, \text{кр}} \gg 10^{-4}$ сек и области (аморфные) с $\tau_{k, \text{ам}} \ll 10^{-4}$ сек, то его можно считать двухфазной системой. При этом получается кривая ЯМР со сложной структурой, и по отношению площадей компонент можно определить степень кристалличности.

Возможны и другие случаи, схематически представленные на рис. 41, на котором показано изменение формы производной функции поглощения при последовательно уменьшающихся временах корреляции (возрастающей температуре). При низкой температуре (случай а) обе фазы дают широкую линию. При повышении температуры (б) в аморфной части началось движение групп или сегментов, появляется перегиб на кривой. При дальнейшем повышении температуры (случай в) аморфная фаза дает узкую линию, а кристаллическая — широкую. При высокой температуре (случай г) еще до начала плавления движение значительно в обеих фазах, при этом получается одна узкая линия.

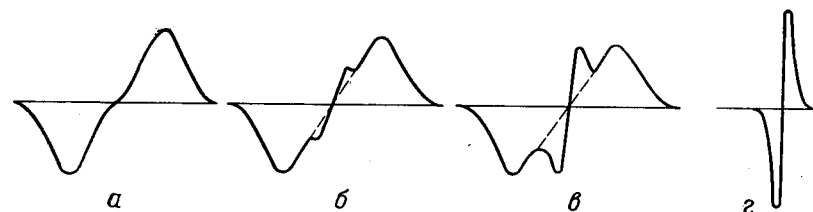


Рис. 41.

Влияние времен корреляции в двух фазах на форму линии спектра ЯМР⁶⁵⁰:

а — $\tau_{k, \text{ам}} > 10^{-4}$ сек, $\tau_{k, \text{кр}} > 10^{-4}$ сек; б — $\tau_{k, \text{ам}} \approx 10^{-4}$ сек, $\tau_{k, \text{кр}} > 10^{-4}$ сек;
в — $\tau_{k, \text{кр}} \gg 10^{-4}$ сек $\gg \tau_{k, \text{ам}}$; г — $\tau_{k, \text{ам}} \ll 10^{-4}$ сек, $\tau_{k, \text{кр}} \leq 10^{-4}$ сек.

Очевидно, значения степени кристалличности $\epsilon_{\text{ЯМР}}$, полученные методом ЯМР, должны зависеть от температуры, при которой снят спектр. Сликтер и Мак-Колл⁶⁵⁰ нашли, что значения $\epsilon_{\text{ЯМР}}$ линейного полиэтилена не зависят от температуры и совпадают с данными, полученными другими методами, в интервале от -33 до $+27^\circ\text{C}$, а $\epsilon_{\text{ЯМР}}$ разветвленного полиэтилена в этом же интервале температур быстро падает с ее увеличением (рис. 42). Фушилло, Рион и Зауэр³⁰⁵ сравнили $\epsilon_{\text{ЯМР}}$ полиэтилена с отношением $\text{CH}_3/\text{CH}_2 \approx 0,2$ и среднечисленным молекулярным весом $M_n \approx 25\,000$ (рис. 43, кривая 1) со степенью кристалличности, определенной по плотности (кривая 2). Оба метода дают совпадающее значение ϵ лишь в узком интервале температур. Для полибутилена⁶⁰³ $\epsilon_{\text{ЯМР}} = 65\%$ при 0°C и падает до 45% при 27°C , в то время как степень кристалличности, определенная по удельному объему, в этом интервале температур постоянна и равна 32% .

Двухкомпонентная форма линии, обусловленная молекулярным движением в аморфных областях, проявляется лишь при температуре, более высокой, чем температура стеклования. Для полиэтилентерефталата²⁸² двухкомпонентный сигнал наблюдается при температуре выше 110°C . Отношение площадей узкой и широкой компонент возрастает с температурой и при 180°C достигает постоянного значения, соответствующего $\epsilon_{\text{ЯМР}}$, приблизительно равной 70% для неориентированного

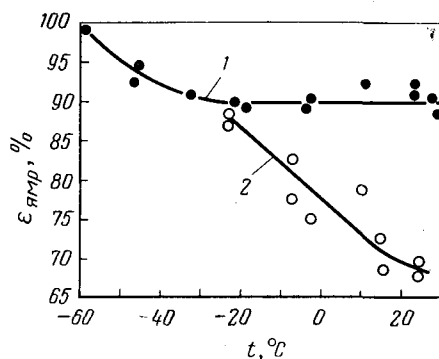


Рис. 42. Зависимость степени кристалличности полиэтилена, определенной методом ЯМР ($\epsilon_{\text{ЯМР}}$), от температуры⁶⁵⁰: 1 — линейный полиэтилен; 2 — полиэтилен с разветвленными цепями.

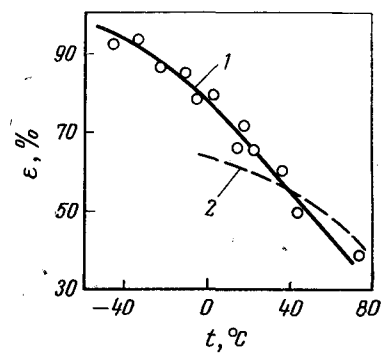


Рис. 43. Сравнение данных³⁰⁵ о зависимости степени кристалличности полиэтилена от температуры, полученных методом ЯМР (кривая 1) и по плотности (кривая 2).

и 80% для ориентированного полимера. Степень кристалличности, определенная рентгенографическим методом, близка к 60% и мало меняется в интервале температур от комнатной до 180°C .

У полиамида 6,12 (из гексаметилендиамина и декаметилендикарбоновой кислоты) сигнал ЯМР сложной формы наблюдается при температуре выше 70°C ³⁷³. У полиамида 6,6 и 6,10 разделение линии ЯМР на две компоненты возможно лишь в интервале между 110 и 190°C ⁴⁶³; кривые зависимости $\epsilon_{\text{ЯМР}}$ полиамида от температуры измерения (рис. 44) имеют горизонтальный участок в области 140 — 180°C .

В нашей работе по исследованию спектра ЯМР полиформальдегида⁷³² также было показано, что сложная линия получается при температуре выше -30°C и что степень кристалличности $\epsilon_{\text{ЯМР}}$ уменьшается с ростом температуры (рис. 45). Аналогичные результаты были получены недавно Хидэсима и Какидаки²³², определившими $\epsilon_{\text{ЯМР}}$ образцов полиформальдегида

Рис. 44. Зависимость степени кристалличности ($\epsilon_{\text{ЯМР}}$) от температуры⁴⁶³: 1 — полиамид 6,6; 2 — полиамид 6,10.

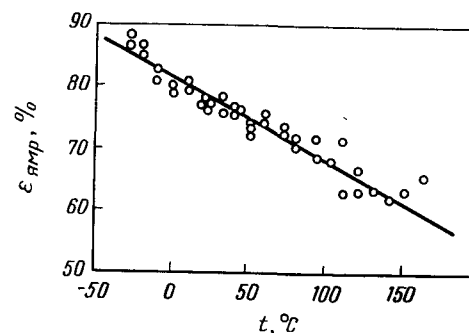
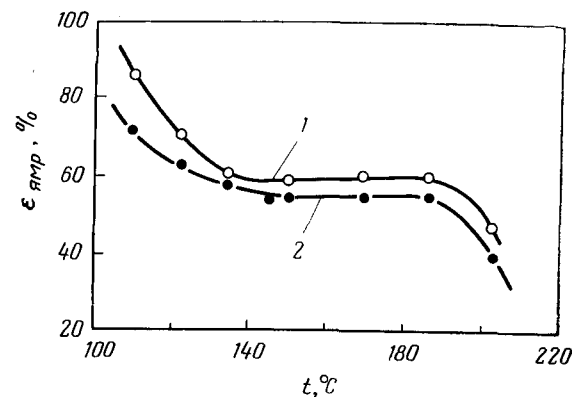


Рис. 45. Зависимость степени кристалличности ($\epsilon_{\text{ЯМР}}$) полиформальдегида от температуры¹³².

(дельрина), полученных кристаллизацией из расплава и из раствора. Доля подвижных протонов растет с температурой и сильно зависит от термической истории образца.

Для некоторых полимеров, например для натурального каучука, условие $\tau_{к, кр} \gg 10^{-4} \text{ сек} \gg \tau_{к, ам}$, по-видимому, не выполняется ни при какой температуре и сложная линия ЯМР совсем не наблюдается³³⁸.

Таким образом, имеющиеся в литературе данные по зависимости $\epsilon_{ЯМР}$ от температуры, при которой снят спектр, качественно подтверждают приведенные выше соображения Сливтера, Мак-Колла и Фушилло о зависимости формы линии ЯМР кристаллического полимера от времен корреляции в кристаллической и аморфной областях ($\tau_{к, кр}$ и $\tau_{к, ам}$).

Более строгая количественная теория, учитывающая наличие распределения (спектра) времен корреляции, развита недавно Тюдзё²³³. Наряду с понятием статической степени кристалличности $\epsilon_{стат}$ — отношением числа сегментов в кристаллических областях к общему числу сегментов в образце полимера — вводится понятие о динамической степени кристалличности $\epsilon_{дин}$. Величина $\epsilon_{дин}$ определяется из опытов по ЯМР, а также по механической релаксации и диэлектрической релаксации в полимере и представляет собой отношение числа сегментов, которые движутся с частотой, меньшей, чем некоторая критическая, к общему числу сегментов. Для ЯМР критической частотой является величина квадратного корня из второго момента линии (выраженного в единицах частоты). Для вывода соотношения между $\epsilon_{дин}$ и $\epsilon_{стат}$ Тюдзё исходит из теории релаксации Кубо и Томита⁴²⁴ и Мияке⁴⁸³. Предполагается, что спектр времен корреляции частично кристаллического полимера представляет собой сумму вкладов кристаллических и аморфных областей и что можно пренебречь влиянием дефектов решетки и областей промежуточной упорядоченности. Показано, что в этом случае в некоторой средней области температур $\epsilon_{дин} \approx \epsilon_{стат}$, при низких $\epsilon_{дин} > \epsilon_{стат}$ и высоких температурах $\epsilon_{дин} < \epsilon_{стат}$. Если известна форма спектра времени корреляции в аморфных областях $I(\tau_{к, ам})$, то по величине $\epsilon_{дин}$, измеренной в области низких температур, можно определить, какая доля ядер в аморфных областях дает вклад в широкую компоненту линии, и рассчитать $\epsilon_{стат}$. По известным значениям $\epsilon_{дин}$ и $\epsilon_{стат}$, определенным двумя независимыми методами при нескольких температурах, можно сделать вывод о ширине спектра времен корреляции и оценить энергию активации молекулярных движений в аморфных областях E .

В первом приближении можно принять, что в аморфных областях полимера имеется прямоугольное логарифмическое распределение времен корреляции с нижней границей τ_a и верхней τ_b ⁵¹⁸:

$$I(\tau) = \frac{1}{\ln(\tau_b/\tau_a)} \quad \text{при } \tau_a \leq \tau \leq \tau_b \quad (\text{III-1})$$

$$I(\tau) = 0 \quad \text{при } \tau < \tau_a \text{ и при } \tau > \tau_b$$

а зависимость времени корреляции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{kT}} \quad (\text{III-2})$$

Тогда получается простое соотношение

$$\epsilon_{дин} = \epsilon_{стат} + \frac{1 - \epsilon_{стат}}{\ln(\tau_b/\tau_a)} \left\{ \frac{E}{kT} + \ln \sigma_0 \tau_{0b} \right\} \quad (\text{III-3})$$

где σ_0 — квадратный корень из второго момента линии.

Как видно из уравнения (III-3), экспериментальные значения дают прямую на графике в координатах $\epsilon_{дин} - 1/T$. По наклону прямой к ординате для $1/T = 0$ можно определить τ_b/τ_a и E . По экспериментальным данным Фушилло и др.³⁰⁵ (см. рис. 43) для полиэтилена, подставляя значения $\tau_{0b} = 10^{-13} \text{ сек}$ и $\sigma_0 = 10^4 \text{ сек}^{-1}$, Тюдзё рассчитал ширину спектра времен корреляции $\tau_b/\tau_a \approx 10^3$ и энергию активации $E \approx 10 \text{ ккал/моль}$.

В работе Тюдзё рассматривается также случай более сложных спектров времен корреляции и зависимости $\tau(T)$.

При определении степени кристалличности методом ЯМР следует также учитывать затруднения, обусловленные самой природой кристаллического состояния высокополимеров, а именно наличием областей промежуточной упорядоченности. Существование таких областей обнаруживается и при наблюдении ЯМР.

Хиндмен и Ориглио³⁷¹ сняли спектр ЯМР пучка вытянутых на холоду волокон полиэтилена, ориентированного под разными углами к вектору поля (рис. 46). Кроме узкой и широкой линии, имеется третья компонента, дающая средний максимум на рис. 46, а. После отжига третий максимум исчезает. Авторы считают, что третья компонента соответствует областям аморфным, но ориентированным при вытяжке.

Миллер⁴⁷⁸ рядом методов, в том числе и с помощью ЯМР, показал, что при выливании расплава полипропилена в холодную воду получается препарат со свойствами, промежуточными между свойствами кристаллического и аморфного полимера.

Он называет этот полимер «некристаллическим полипропиленом» и считает, что в нем сохраняется спиральная структура цепей, но нет строгой упорядоченности в поперечном направлении.

Детальное изучение ЯМР ряда образцов политетрафторэтилена^{296, 383} показало, что при комнатной температуре сигнал ЯМР представляет собой наложение трех линий с шириной $\delta H = 1,2; 3,9$ и 8 э. Эти линии соответствуют аморфным областям полимера, областям, в которых прошла лишь кристаллизация перпендикулярно оси c , и областям, кристаллизованным и перпендикулярно и параллельно оси c . Третью «промежуточную» компоненту линии ЯМР наблюдали Фишер и Петерлин²⁹⁰ для монокристаллов полиэтилена, полученных из раствора.

Структуры, промежуточные между аморфными и кристаллическими, наблюдал также Сликтер⁶³⁰ в образцах полиэтилена после холодной вытяжки. Анализ рентгенографических данных и температурной зависимости второго момента линии ЯМР показывает, что в таких образцах имеются области, в которых цепи упакованы в псевдогексагональной решетке, но сохраняется беспорядок, вызванный случайным поворотом зигзагообразных цепей вокруг их осей. Такие структуры аналогичны описанному Китайгородским^{62, 64} «газокристаллическому» состоянию полимеров.

Методом ЯМР можно обнаружить также дефекты, образующиеся в кристаллической решетке полиэтилена при облучении⁶⁴⁷ и при термической обработке⁶³². Сравнитель-

ное изучение полипропилена и полибутена методом ЯМР и дилатометрическим методом в широком интервале температур⁶⁰² показывает, что в полибутене кристаллические участки менее совершенны, чем в полипропилене. Таким образом, в ряде случаев нельзя характеризовать степень упорядоченности структуры одной величиной — степенью кристалличности. Некоторые авторы предлагают называть отношение площади широкой компоненты к площади сигнала не степенью кристалличности, а показателем высокочастотной жесткости полимера $N_{\text{жест}}/N$ (где $N_{\text{жест}}$ и N — число ядер, дающих широкую компоненту сигнала и общее число ядер в образце)^{306, 308}. Если этот показатель велик — полимер жесток и стеклообразен. Это справедливо независимо от того, чем обусловлена большая величина $N_{\text{жест}}/N$ — большой кристалличностью, поперечными сшивками, низкой температурой или, наконец, действием водородных связей или дипольными взаимодействиями. Величина $N_{\text{жест}}/N$ показывает, в какой степени термическая активация движения цепей может преодолеть внутри- и межмолекулярные препятствия движению. Мак-Колл и Андерсон⁴⁶² справедливо замечают, что эта величина является более важной характеристикой полимера, чем рентгенографическая степень кристалличности, так как на химические и физические свойства полимерных материалов влияет именно их жесткость, а не наличие кристаллитов.

Для расчета степени кристалличности полимера по форме линии ЯМР необходимо разделить сложную линию на две компоненты — широкую и узкую. Форма линии ЯМР двухфазной системы зависит от отношения чисел ядер в двух фазах и отношения ширины линий одной фазы к ширине линии другой фазы. При определенных значениях этих отношений¹¹¹ получается кривая производной функции поглощения с двумя максимумами, как на рис. 41, *в* (см. стр. 161). В этом случае разделить линии можно визуально без большой ошибки. Если на кривой нет ясно выраженного деления на узкую и широкую линии, применяют специальные приемы.

В работе⁹⁰ для разделения кривой ЯМР полипропилена на две компоненты использован метод линейных анаморфоз¹²⁴. Другие авторы^{349, 588} при разделении на компоненты принимают, что широкая компонента при всех температурах сохраняет ту же форму, которую имеет линия при низкой температуре, когда молекулярные движения затруднены.

Производная линии сигнала дисперсии имеет более ясно выраженную структуру, и разделение на компоненты может

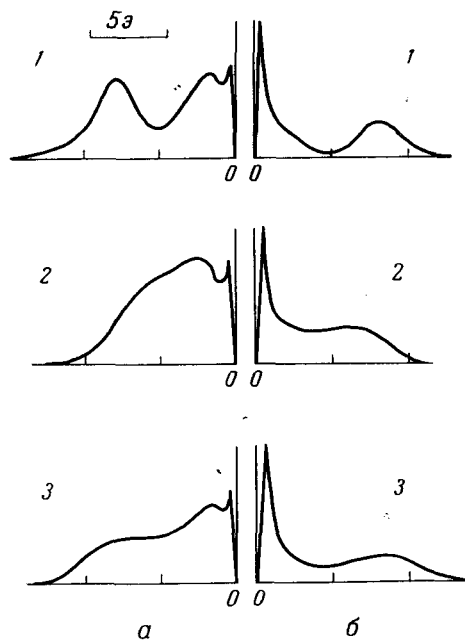


Рис. 46.

Спектр ЯМР пучка волокон полиэтилена после холодной вытяжки (*а*) и после отжига (*б*) при расположении волокна под различным углом к вектору поля³⁷¹:

1 — 0°; 2 — 45°; 3 — 90°.

быть сделано легче, чем при записи производной функции поглощения⁶⁸⁸.

«Двухфазный» характер частично кристаллического полимера проявляется не только в форме линии, но и в наличии двух времен спин-решеточной релаксации T_1 , что может быть обнаружено методом спигового эхо или по кривой насыщения. Это обстоятельство следует иметь в виду при измерении отношения интенсивностей компонент сложной линии. Узкая линия аморфной фазы насыщается сильнее, чем широкая линия кристаллической фазы, и при слишком большой напряженности высокочастотного поля H_1 получается завышенное значение ε .

Мак-Колл и Андерсон^{462, 463} рекомендуют экстраполировать экспериментально определенные величины к $H_1 = 0$. По форме кривой насыщения можно оценить степень кристалличности. Так, для политетрафторэтилена^{545, 719} кривая зависимости относительной интенсивности сигнала от напряженности радиочастотного поля (рис. 47) при -103°C имеет ступенчатую форму. Сначала насыщаются около 28% всех имеющихся в образце ядер ^{19}F , а затем — остальные 72%. Для узкой линии (аморфная часть), для которой $T_2 = 5 \cdot 10^{-5}$ сек, насыщение достигается при меньшей напряженности радиочастотного поля, чем для широкой линии с $T_2 = 0,9 \cdot 10^{-5}$ сек.

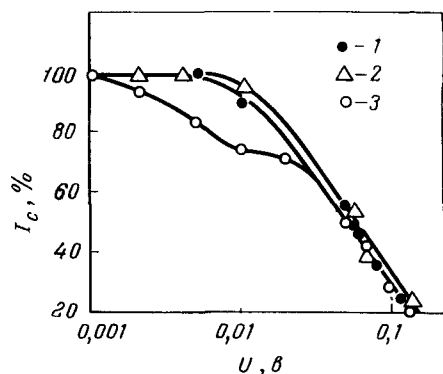


Рис. 47. Кривые насыщения ЯМР фтора политетрафторэтилена при разных температурах⁷¹⁹:
1 — при -182°C ; 2 — при -138°C ;
3 — при -103°C . (U — напряжение на выходе генератора; за 100% принята интенсивность сигнала I_c без насыщения.)

Отношение площади узкой компоненты ко всей площади кривой ЯМР также близко к 30%, т. е. степень кристалличности равна приблизительно 70%. С уменьшением температуры значения времен релаксации обеих фаз выравниваются и при -138°C получается обычная кривая насыщения.

Для определения динамической степени кристалличности используют и нестационарные процессы, например наблюдение спада ядерного сигнала после девяностоградусного импульса высокочастотного поля (см. гл. II).

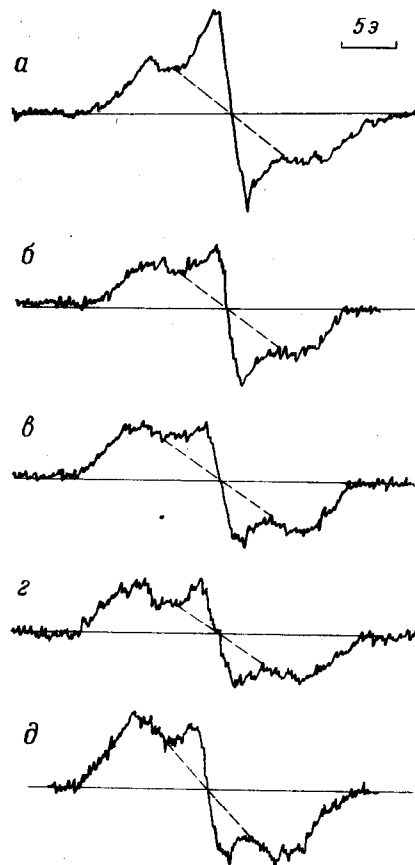


Рис. 48. Влияние продолжительности кристаллизации из расплава при 127°C на форму линии спектра ЯМР для образцов полиэтилена (спектры сняты при комнатной температуре)⁵⁵⁴:
а — 10 мин; б — 90 мин; в — 150 мин;
г — 300 мин; д — 1050 мин.

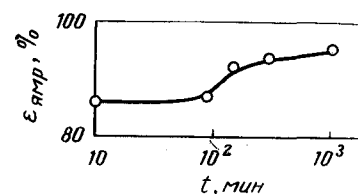


Рис. 49. Зависимость степени кристалличности (ε ЯМР) полиэтилена от продолжительности кристаллизации из расплава при 127°C ⁵⁵⁴.

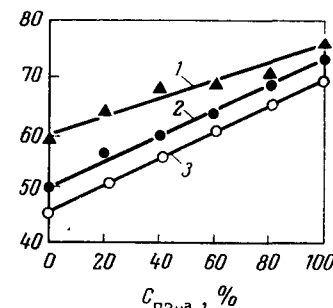


Рис. 50. Сравнение данных о зависимости степени кристалличности (ε) смеси полиэтиленов высокого и низкого давления от состава смеси, определенных разными методами (СПЭнд — содержание полиэтилена низкого давления в смеси)³⁰³:
1 — метод ЯМР; 2 — ИК-спектроскопия; 3 — по плотности.

Для линейного полиэтилена этот метод дает такое же значение ϵ , как и анализ формы линии ЯМР ^{343, 466}.

Определение степени кристалличности по форме линии ЯМР можно использовать для изучения кинетики процессов кристаллизации в полимере. Коллинз ²⁴⁷ изучал этим методом кинетику кристаллизации полиэтилена. Детальное исследование по рекристаллизации полиэтилена проведено в 1963 г. Петерлином ⁵⁵⁴. На рис. 48 показано изменение формы линии ЯМР в процессе кристаллизации полиэтилена. Видно, как постепенно уменьшается интенсивность узкой компоненты линии.

На рис. 49 приведена кривая роста $\epsilon_{\text{ЯМР}}$ полиэтилена в зависимости от времени кристаллизации. Комбинация метода ЯМР и dilatометрического метода позволила сделать выводы о механизме процесса.

Особенно удобным для изучения кинетики кристаллизации является импульсный метод, так как в этом случае определение занимает лишь несколько секунд ³⁴³.

Фудзивара и Нарасаки ³⁰³ изучали кристаллизацию смесей полиэтиленов высокого и низкого давления методом ЯМР, спектроскопическим и dilatометрическим методами. Как видно из рис. 50, соблюдается аддитивность значений ϵ .

Метод ЯМР использовался при изучении кристаллизации полипропилена ⁵⁰⁸ и для характеристики структуры образцов полипропилена с разной степенью кристалличности ⁸⁸. Его применяли также при изучении влияния условий обработки на степень кристалличности пленок поливинилхлорида ³⁰¹, для определения аморфной фракции вязкозных волокон ⁷.

В работе Ермиловой, Урмана и Слонима ⁴² методом ЯМР показано, что при грануляции порошкообразного полипропилена и при переработке его в пленку экструзией с последующим пневмораздувом динамическая степень кристалличности уменьшается. Кроме того, было показано, что введение эффективного стабилизатора уменьшает падение степени кристалличности и улучшает механические свойства получаемой пленки.

Необходимо иметь в виду, что кристаллизация полимера может происходить и во время самой съемки спектра ЯМР. В таких случаях (например, для полиэтилентерефталата и ароматических полиамидов ⁸⁴) зависимость $\Delta H_2^2 = F(T)$ имеет минимум, т. е. второй момент линии уменьшается при температуре стеклования первоначально аморфного полимера, а затем возрастает вследствие кристаллизации образца в датчике спектрометра.

3

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Изменение ориентации молекул полимера, например при формировании волокон, сильно сказывается на спектре ЯМР. Так, Уорд ⁷⁰⁶ наблюдал возрастание второго момента линии ЯМР с ростом степени ориентации полиэтилентерефталата и ряда других полиэфигов. Повидимому, в растянутых ориентированных пленках полимера молекулярное движение существенно ослабляется.

Аналогичный эффект (увеличение ширины линий) наблюдался и при холодной вытяжке линейного полиэтилена ⁶³⁰, в то время как нет существенной разницы между сигналами ЯМР неориентированного и вытянутого образцов разветвленного полиэтилена высокого давления.

При растяжении полиметилметакрилата ΔH_2^2 сначала увеличивается, пока степень растяжения не превысит 135 %, что объясняется уменьшением молекулярной подвижности, затем, когда степень растяжения станет больше 300 %, второй момент линии (ΔH_2^2) падает вследствие разрыхления структуры ⁷¹.

При вытяжке волокон полиамида 6,6 возрастает ширина широкой компоненты линии ЯМР и резко уменьшается интенсивность узкой компоненты. Из этого можно сделать вывод, что жесткость решетки у ориентированного полимера больше, чем у неориентированного, несмотря на то, что степень кристалличности, определяемая рентгенографическим методом, при вытяжке волокна уменьшается ⁶⁶¹.

Зависимость формы линии спектра ЯМР от положения образца в магнитном поле. Большие возможности для изучения структуры волокон и пленок полимеров представляет наблюдение изменения спектра ЯМР полимера в зависимости от угла между осью ориентации их и вектором магнитного поля.

Для того чтобы форма линии ЯМР менялась при повороте образца полимера в магнитном поле, нужно одновременное соблюдение следующих условий. В структуре полимера должны иметься слабо взаимодействующие группы атомов (иначе, вообще, получится простая колоколообразная линия, см. стр. 148).

Форма линии ЯМР этих групп должна существенно зависеть от их положения в поле. Значительная часть этих групп должна быть одинаково ориентирована в образце. Практически такое сочетание встречается лишь в ориентированных полимерах, содержащих CH_2 -группы.

Дублетное расщепление для пары протонов

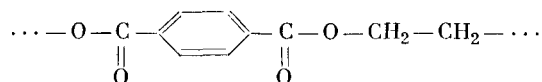
$$\Delta H = \frac{3\mu}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

где μ — магнитный момент протона, равный $14,10 \cdot 10^{-24}$ эрг/э;

r — расстояние между протонами;

θ — угол межъядерного вектора с вектором поля.

Для протонов CH_2 -группы $r = 1,78 \cdot 10^{-8}$ см и $3\mu/r^3 \approx 7,5$ э. Если межъядерные векторы Н — Н направлены вдоль вектора поля, то $\theta = 0^\circ$ и расщепление равно 15 э. Если векторы Н — Н перпендикулярны вектору поля, то $\theta = 90^\circ$ и расщепление равно 7,5 э. В полиэтилентерефталате



протоны метиленовых групп удалены от протонов бензольных колец и соседних цепей. В однооснорастянутой пленке полиэтилентерефталата большая часть цепей расположена вдоль направления вытяжки, а межъядерные векторы Н — Н перпендикулярны этому направлению (обозначенному стрелкой на рис. 51). Если магнитное поле направлено вдоль оси ориентации, то получается характерный для метиленовой группы дублетный сигнал, но расщепление равно лишь 3,5 э из-за уширения, вызванного диполь-дипольным взаимодействием с остальными протонами ¹³³. Такая же форма линии ЯМР наблюдалась для пленки полиэтилентерефталата в работе ²⁰⁵ и для растянутого волокна полимера в работе ³⁷².

При повышении температуры до 170 °С на дублетную линию CH_2 -группы накладывается еще узкая компонента, отвечающая подвижным протонам в аморфных областях полимера (рис. 52).

В двухоснорастянутой пленке полиэтилентерефталата ориентация кристаллитов такова, что значительная часть Н — Н векторов метиленовых групп перпендикулярна плоскости пленки ¹³⁸. Когда пленка расположена перпендикулярно вектору магнитного поля, для многих CH_2 -групп угол $\theta = 0^\circ$ и в линии

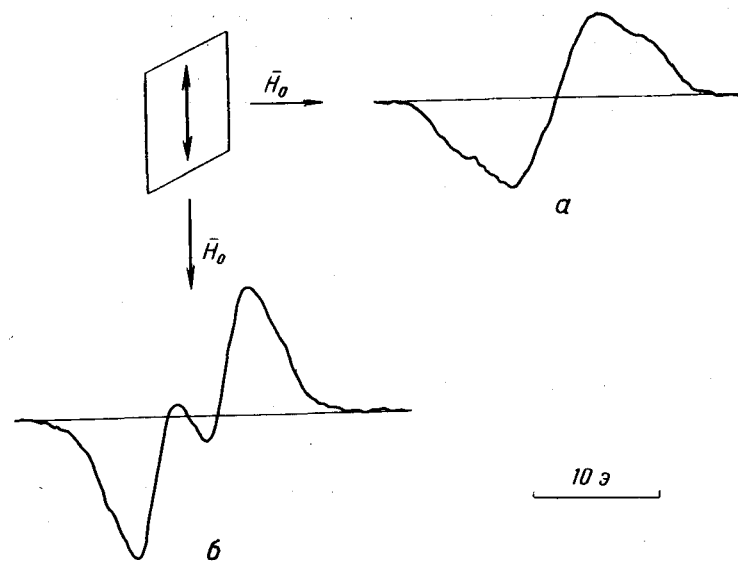


Рис. 51.

Спектры ЯМР однооснорастянутой пленки полиэтилентерефталата при -196°C ¹³³:

а — направление вытяжки перпендикулярно; б — параллельно вектору поля.

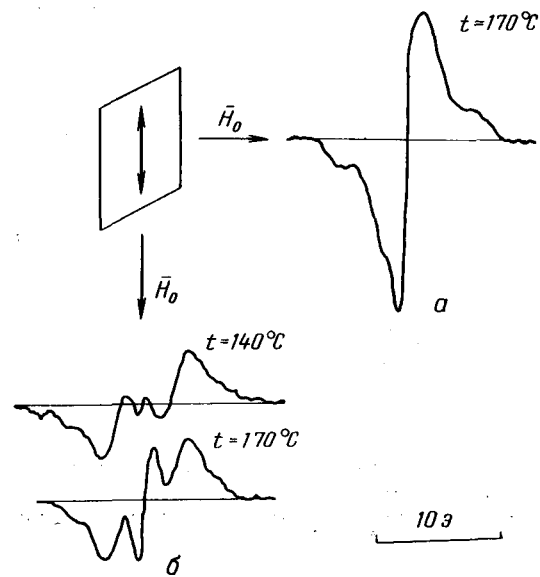


Рис. 52.

Спектры ЯМР однооснорастянутой пленки полиэтилентерефталата при 140 и 170 °С ¹³³:

а — направление вытяжки перпендикулярно; б — параллельно вектору поля.

ЯМР (рис. 53) видна широкая компонента с расстоянием между экстремумами более 15 э. При повороте пленки вдоль поля для значительной части CH_2 -групп $\theta \approx 90^\circ$ и линия сужается.

Аналогичное изменение формы линии ЯМР наблюдается и при повороте в магнитном поле растянутой пленки полиформальдегида $^{736} \dots - \text{CH}_2 - \text{O} - \dots$.

В ориентированном волокне полиэтилена заметно изменение формы линии в зависимости от угла между волокном и вектором поля (см. стр. 166).

Пары протонов молекул воды, сорбированной фибриллярным белком растянутого сухожилия, также дают сложную линию ЯМР, форма которой меняется при повороте образца 173 .

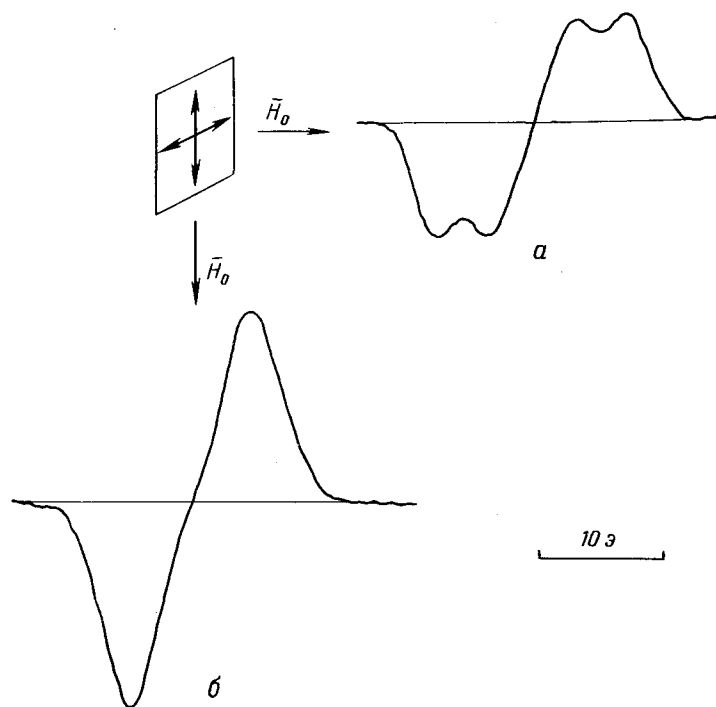


Рис. 53.
Спектры ЯМР двухоснорастянутой пленки полиэтилентерефталата при -196°C 133 .
 a — вектор поля перпендикулярен плоскости пленки; b — вектор поля параллелен направлению вытяжки.

В фторсодержащих ориентированных полимерах может наблюдаться искажение формы линии, обусловленное магнитной анизотропией связи $\text{C} - \text{F}$ $^{296, 717}$.

Расчет зависимости второго момента линии спектра ЯМР от положения образца в магнитном поле. Согласно формуле Ван-Флека (см. гл. I), второй момент линии ЯМР твердого тела с жесткой структурой ΔH_2^2 равен сумме вкладов от всех межъядерных векторов \vec{r}_i . Эти вклады пропорциональны величинам $r_i^{-6} (3 \cos^2 \theta_i - 1)^2$ (где r_i — межъядерное расстояние и θ_i — угол между вектором \vec{r}_i и вектором магнитного поля). В изотропном полимере все углы θ_i равновероятны (если поместить начала всех векторов \vec{r}_i в одну точку, то концы их равномерно расположатся на поверхности шара). В этом случае в выражение для изотропной жесткой структуры полимера $(\Delta H_2^2)_{\text{и.к.}}$ входит среднее значение $(3 \cos^2 \theta - 1)^2 = \frac{4}{5}$, не зависящее от положения образца в поле.

Если структурные элементы — макромолекулы, пачки, кристаллиты — в полимере ориентированы, то поворот образца в поле приводит к изменению углов θ_i , а следовательно, и величины ΔH_2^2 .

Для установления зависимости второго момента линии от положения образца в поле необходимо задаться характером ориентации структурных элементов в образце полимера. Китайгородский 63 рассматривает два основных типа ориентации: аксиальную текстуру и плоскую текстуру. Более подробную классификацию возможных типов ориентации структурных элементов в полимере приводят Хеффельхингер и Бартон 347 , различающие шесть типов ориентации: 1) случайная; 2) плоская; 3) одноплоскостная; 4) осевая; 5) плоскостно-осевая; 6) одноплоскостно-осевая. Практически наиболее распространенным типом ориентации является тип 4, осуществляемый в волокнах, который соответствует аксиальной текстуре по Китайгородскому. В пленках может иметь место тип ориентации 2, 3 и 6 в зависимости от метода получения пленки и структуры полимера.

Рассмотрим простейший случай осевой ориентации в растянутом волокне. Оси всех молекул параллельны оси волокна и образуют угол θ' с магнитным полем (рис. 54), в молекуле имеются пары ядер, причем линия, соединяющая ядра, перпендикулярна оси молекулы, как, например, в CH_2 -группах в цепи полиэтилена. Если поместить начала межъядерных векто-

ров \vec{r} в одну точку, то концы их расположатся уже не по поверхности шара, а по окружности, плоскость которой перпендикулярна к направлению ориентации осей молекул. Геометрически можно показать, что среднее значение

$$\overline{(3 \cos^2 \theta - 1)^2} = \frac{27}{8} \sin^4 \theta' - 3 \sin^2 \theta' + 1 \quad (\text{III-4})$$

Второй момент линии ЯМР ориентированной по одной оси структуры равен

$$(\Delta H_2^2)_{\text{ориент}} = \frac{5}{4} (\Delta H_2^2)_{\text{из}} \left(\frac{27}{8} \sin^4 \theta' - 3 \sin^2 \theta' + 1 \right) \quad (\text{III-5})$$

График функции $\left(\frac{27}{8} \sin^4 \theta' - 3 \sin^2 \theta' + 1 \right)$ приведен на рис. 55.

Рис. 54.

Ориентация межъядерных векторов перпендикулярно оси ON молекулы (\vec{r} — межъядерный вектор; \vec{H}_0 — вектор магнитного поля).

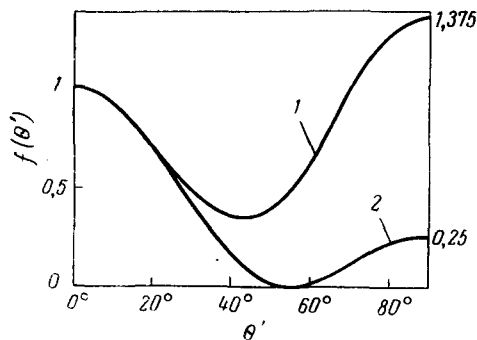
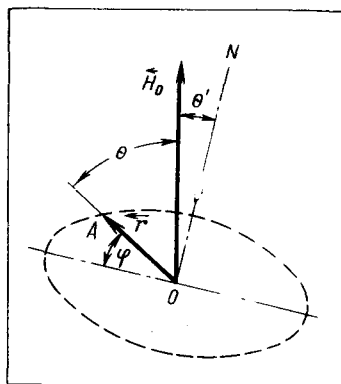


Рис. 55.

Графики функций:

$$1 - f(\theta') = \frac{27}{8} \sin^4 \theta' - 3 \sin^2 \theta' + 1;$$

$$2 - f(\theta') = \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta' - 1)^2$$

(см. стр. 180).

Видно, что наибольшее значение ΔH_2^2 получается, когда волокно перпендикулярно магнитному полю ($\theta' = 90^\circ$), и наименьшее при $\theta' \approx 45^\circ$.

Для более точного расчета зависимости $\Delta H_2^2 = F(\theta')$ необходимо учесть вклад всех межъядерных векторов в волокне, образующих разные углы с осью ориентации. Соответствующая формула выведена Цванкиным и Фединым¹³⁹. В нее входит среднее значение $\overline{(3 \cos^2 \theta - 1)^2} = \Phi(\gamma, \theta')$, зависящее от угла γ , образуемого межъядерным вектором с осью ориентации, и от угла θ' между осью ориентации и вектором магнитного поля — как показано на рис. 56.

В волокне никогда не достигается полная ориентация структурных элементов полимера вдоль оси волокна, а имеется некоторое распределение углов ω , образуемых осями макромолекул с направлением вытяжки. В выражение для ΔH_2^2 помимо углов γ и θ' должна войти функция распределения $\psi(\omega)$. Формула для расчета ΔH_2^2 при наличии распределения осей молекул в полимере получена Ямагата с сотрудниками⁷³⁹ и Тюдзё и Судзюки²³⁹:

$$\Delta H_2^2 = S_0 - S_2 \sin^2 \theta' + S_4 \sin^4 \theta' \quad (\text{III-6})$$

Коэффициенты S_i представляют собой линейную комбинацию произведений величин R_{2m} и C_{2m} .

Величины R_{2m} полностью определяются структурой молекулы (или кристаллита):

$$R_{2m} = \frac{3}{4} (1 + I^{-1}) \mu^2 \sum r_i^{-6} \sin^{2m} \gamma_i \quad \text{при } m = 0, 1, 2$$

где I — спин ядра;

μ — магнитный момент ядра;

γ_i — угол межъядерного вектора с осью молекулы.

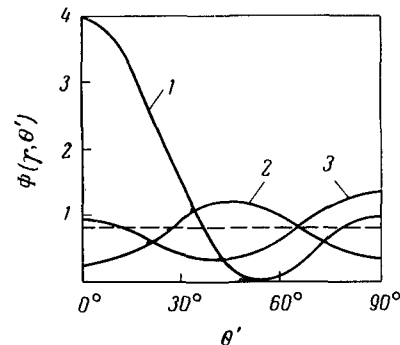


Рис. 56.

График функции $\Phi(\gamma, \theta')$:

1 — $\gamma = 0^\circ$; 2 — $\gamma = 45^\circ$; 3 — $\gamma = 90^\circ$. (Пунктиром показано значение Φ для изотропного образца¹³⁹.)

Величины C_{2m} зависят от характера ориентации структурных элементов макромолекул в полимере и представляют собой средние значения:

$$C_2 = \overline{\cos^2 \omega} \quad C_4 = \overline{\cos^4 \omega}$$

Для расчета C_{2m} Ямагата⁷³⁹ использует функцию распределения $\psi(\omega)$, предложенную Кратки⁴²².

В работе Тюдзэ²³⁹ получены выражения для C_{2m} для модели линейной макромолекулы, представляющей собой цепь из свободно сочлененных сегментов длиной l каждый, растягиваемых силой f . Значения C_{2m} , а следовательно, и форма кривой зависимости $\Delta H_2^2 = F(\theta')$ определяются параметром $\alpha = fl/kT$; рассчитанные кривые для полиэтилена при разных α приведены на рис. 57.

Расчет для гауссова распределения углов межъядерного вектора с осью волокна проведен Берендсеном¹⁷³ (в работе по изучению методом ЯМР адсорбции воды на волокне).

Более сложный случай представляет собой ориентация структурных элементов в пленке. Слоним и Урман¹¹⁴ вывели общую формулу для зависимости $\Delta H_2^2 = F(\theta')$, пригодную как для волокон, так и для пленок:

$$\Delta H_2^2 = \frac{3}{2} I(I+1) g^2 \mu_n^2 [E_1 \Gamma_1 \cos^4 \theta' + (E_2 \Gamma_1 + E_4 \Gamma_2) \cos^2 \theta' + E_3 \Gamma_1 + E_5 \Gamma_2 + \Gamma_3] \quad (\text{III-7})$$

где g и μ_n — ядерный g -фактор и ядерный магнетон.

Величины Γ_i представляют собой линейные комбинации членов $\sum r_i^{-6} \cos^{2m} \gamma_i$ (при $m = 0, 1, 2$) и зависят лишь от строения молекулы (структурного элемента). Коэффициенты E_i определяются характером ориентации в образце. В работе¹¹⁴ приведены формулы расчета коэффициентов E_i для распределения $\psi(\omega)$ по Кратки, а также для эллиптического распределения, при котором число молекул полимера, образующих угол ω с осью волокна, пропорционально радиусу-вектору эллипса ρ (рис. 58). Большая ось эллипса направлена по оси волокна, отношение полуосей равно e , и ориентация тем более совершенна, чем больше e . На рис. 59 представлены результаты расчета для полиформальдегида; значения Γ_i определены по известной⁶⁷⁴ структуре. В отличие от полиэтилена, для полиформальдегида при $\theta' \approx 45^\circ$ получается не минимум, а максимум ΔH_2^2 .

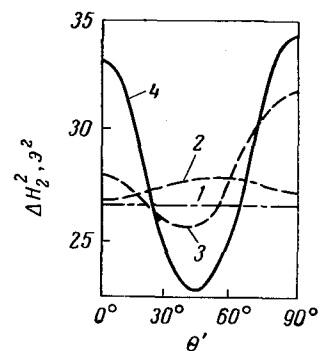


Рис. 57.

Зависимость второго момента линии спектра ЯМР (ΔH_2^2) растянутого полиэтилена от угла между направлением растяжения и вектором поля (θ') при разных значениях параметра α (см. стр. 178)²³⁹:

1 — $\alpha = 0$; 2 — $\alpha = 1$; 3 — $\alpha = 10$; 4 — $\alpha = \infty$.

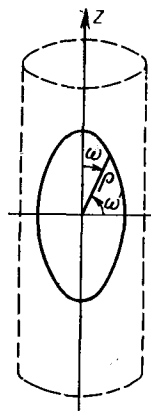


Рис. 58.

Эллиптическое распределение осей структурных элементов в полимере¹¹⁴.

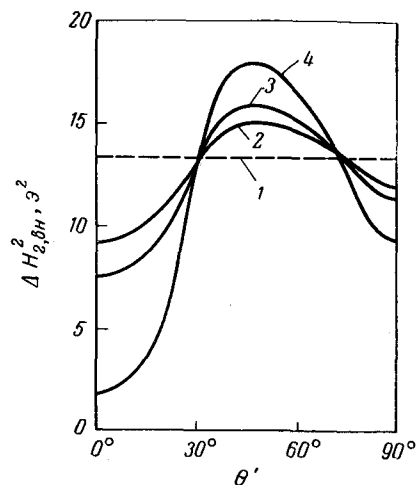


Рис. 59.

Зависимость (см. формулу III-7) внутримолекулярного вклада (ΔH_2^2 , вн.) во второй момент линии спектра ЯМР полиформальдегида от угла между направлением ориентации волокна и вектором поля (θ'): 1 — изотропный образец; 2, 3, 4 — однооснорастянутые образцы с эллиптическими распределениями при $e = 5, 20$ и ∞ соответственно.

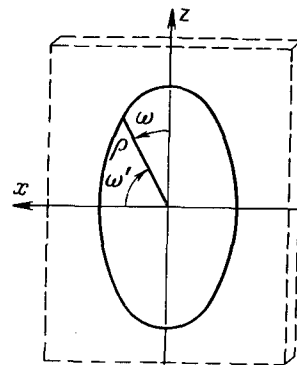


Рис. 60.

Распределение осей структурных элементов в пленке¹¹⁴.

Для пленки принято, что все оси структурных элементов параллельны плоскости пленки, а все углы поворота элемента вокруг его оси равновероятны (плоская ориентация). Приведены выражения для E_i для эллиптического распределения, когда величина $\psi(\omega)$ пропорциональна радиусу-вектору эллипса ρ , большая ось которого совпадает с направлением наибольшей вытяжки (рис. 60). Пользуясь этими выражениями для E_i , можно по формуле (III-7) рассчитать зависимость ΔH_2^2 от угла поворота пленки вокруг трех осей.

На рис. 61 приведены теоретические кривые $\Delta H_2^2 = F(\theta')$ для пленки полиэтилентерефталата; структурные данные для расчета взяты из работы ²⁶³. На этом же рисунке приведены кривые $\Delta H_2^2 = F(\theta')$ и для случая, когда плоскости макромолекул параллельны плоскости пленки — одноплоскостная ориентация по Хеффельфингеру.

Все приведенные выше расчеты были сделаны для образцов с жесткой решеткой. Серьезным преимуществом метода ЯМР

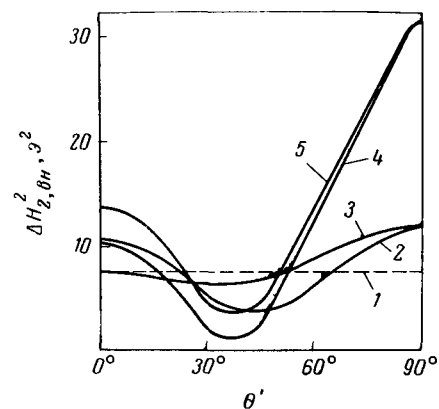


Рис. 61. Зависимость (см. формулу III-7) внутримолекулярного вклада ($\Delta H_{2, \text{вн.}}^2$) во второй момент линии спектра ЯМР пленки полиэтилентерефталата от угла между направлением наибольшей вытяжки и вектором поля (θ'):

1 — изотропный образец; 2, 3 — оси молекул параллельны плоскости пленки; эллиптическое распределение с $e = \infty$ и $e = 1$ соответственно; 4, 5 — плоскости молекул параллельны плоскости пленки с $e = \infty$ и $e = 1$ соответственно.

при изучении ориентации молекул в полимерах является то, что этим методом можно изучать и структуры полимеров при интенсивном молекулярном движении. Возвращаясь к простейшему случаю пары ядер, для которой межъядерный вектор \vec{r} перпендикулярен оси молекулы ON (см. рис. 54), примем, что вектор \vec{r} быстро (с частотой больше $10^4 - 10^5$ гц) вращается вокруг оси ON . При этом происходит усреднение локальных магнитных полей и

$$\Delta H_2^2 = \frac{5}{4} (\Delta H_{2, \text{лж}}^2) \cdot \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta' - 1)^2 \quad (\text{III-8})$$

Изменение функции $f(\theta') = \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta' - 1)^2$ приведено

на рис. 55; для всех значений θ' , кроме $\theta' = 0^\circ$, коэффициент меньше, чем множитель $\left(\frac{27}{8} \sin^4 \theta' - 3 \sin^2 \theta' + 1\right)$. При усилении молекулярного движения ΔH_2^2 уменьшается тем больше, чем ближе угол θ' к 90° . Расчет зависимости $\Delta H_2^2 - \theta'$ для случая, когда молекулярные цепи вращаются вокруг своих осей с учетом распределения кристаллитов при одномерном растяжении сделан в работе Ямагата ⁷³⁷.

Более общий случай рассмотрен в работе Слонима и Урманна ¹¹⁷. Выведена формула зависимости $\Delta H_2^2 - \theta'$ для ориентированной структуры, в которой межъядерные векторы совершают гармонические колебания вокруг оси структурного элемента. Формула имеет такой же вид, как и выражение для жесткой решетки (см. уравнение III-7), но входящие в нее величины Γ_i зависят не только от строения молекулы, но и от угловой амплитуды колебаний δ . При $\delta = 0$ общая формула переходит в выражение (III-7) для жесткой решетки, а при $\delta = \infty$ в формулу для свободного вращения молекул.

Экспериментальное изучение зависимости второго момента линии спектра ЯМР от положения образца в магнитном поле. Зависимость $\Delta H_2^2 = F(\theta')$ при низких температурах, когда заторможено молекулярное движение, изучена для ряда полимеров. Ямагата и Хирота ⁷³⁹ определили эту зависимость при -196°C для полиэтилена, при -150°C для поливинилового спирта и при -156°C для политетрафторэтилена.

Наилучшее согласие рассчитанных и измеренных величин обнаружено для политетрафторэтилена; для поливинилового спирта авторы рекомендуют принять значение межпротонного расстояния в метиленовой группе не $1,79 \text{ \AA}$, а $1,72 \text{ \AA}$ при -150°C .

Для растянутого полиформальдегида ^{552, 736} в согласии с теорией максимум ΔH_2^2 получается при $\theta' \approx 45^\circ$. На рис. 62 и 63 приведены результаты измерений ΔH_2^2 для пленок полиэтилентерефталата ¹³³. Принято, что образец пленки лежит в плоскости xOz . Однооснорастянутую пленку (рис. 62) поворачивали вокруг направления растяжения (оси z) и вокруг перпендикулярного этой оси направления (оси x). Теоретическая зависимость $\Delta H_2^2 = F(\theta')$ рассчитана по формуле (III-7) для эллиптического распределения с отношением полуосей $e = 100$ в предположении, что часть полимера (около $1/3$) остается неориентированной, а межмолекулярный вклад во второй момент линии ЯМР равен приблизительно 6 э^2 (как в неориентированном полимере).

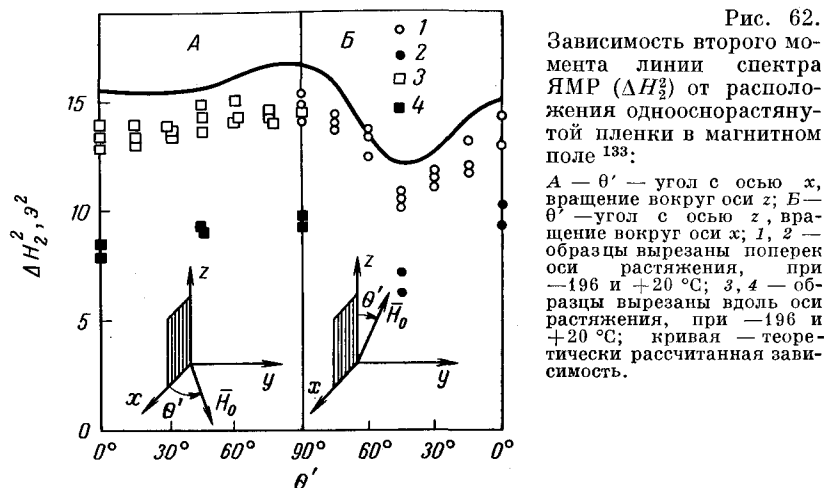


Рис. 62. Зависимость второго момента линии спектра ЯМР (ΔH_2^2) от расположения однооснорастянутой пленки в магнитном поле 133 :
А — θ' — угол с осью x , вращение вокруг оси z ; Б — θ' — угол с осью z , вращение вокруг оси x ; 1, 2 — образцы вырезаны поперек оси растяжения, при -196 и $+20$ °С; 3, 4 — образцы вырезаны вдоль оси растяжения, при -196 и $+20$ °С; кривая — теоретически рассчитанная зависимость.

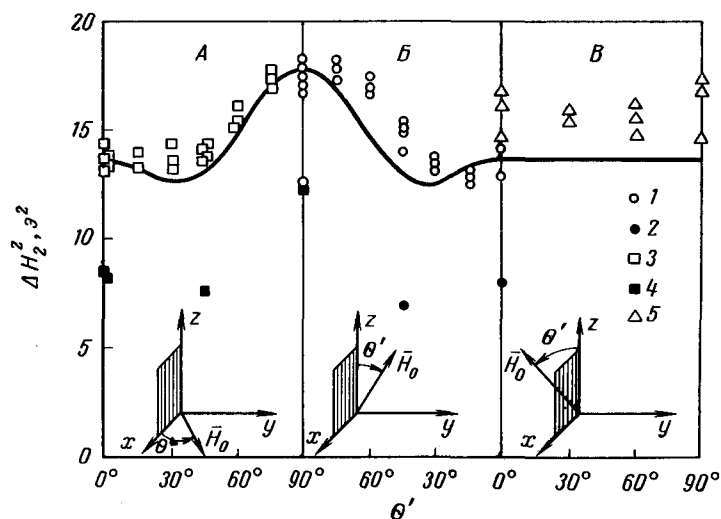


Рис. 63. Зависимость второго момента линии спектра ЯМР (ΔH_2^2) от расположения двухоснорастянутой пленки в магнитном поле 133 :
А — θ' — угол с осью x , вращение вокруг оси z ; Б — θ' — угол с осью z , вращение вокруг оси x ; В — θ' — угол с осью z , вращение вокруг оси y ; 1, 2 — образцы вырезаны вдоль первой оси растяжения при -196 и $+20$ °С; 3, 4 — образцы вырезаны вдоль второй оси растяжения, при -196 и $+20$ °С; 5 — образец, вращение которого производилось вокруг оси, перпендикулярной плоскости пленки, при -196 °С; кривая — теоретически рассчитанная зависимость.

Теоретическая кривая хорошо передает ход изменения ΔH_2^2 с изменением угла поворота пленки в магнитном поле, но лежит несколько выше экспериментальных значений ΔH_2^2 , что, возможно, объясняется ошибками при оценке межмолекулярного вклада. Изменение ΔH_2^2 при повороте пленки вокруг направления растяжения несомненно указывает на наличие плоскостной ориентации, так как при чисто осевой ориентации этот эффект не мог бы наблюдаться.

Поворот двухоснорастянутой пленки (рис. 63) производился вокруг направлений обеих осей растяжения (z и x) и вокруг направления, перпендикулярного плоскости пленки (ось y). Экспериментальные данные при температуре -196 °С удовлетворительно описываются теоретической кривой для эллиптического распределения с $e = 1$. Результаты, полученные при повороте пленки вокруг оси y , перпендикулярной ее плоскости, менее надежны из-за трудностей приготовления соответствующего образца. Тем не менее видно, что в этом случае второй момент остается постоянным в пределах ошибок, что и должно быть для пленки, одинаково растянутой в обоих направлениях.

Ориентация структурных элементов в полимере может происходить не только при вытяжке изотропного образца, но и в самом процессе синтеза — при полимеризации в твердой фазе. В нашей работе $118,499$ сняты спектры ЯМР полиоксиметилена, полученного при γ -облучении кристалла триоксана. Рентгенографическое изучение показывает 221 , что такой «монокристаллический» образец в действительности состоит из кристаллитов, расположенных двояким образом: с осью, совпадающей с макроскопической осью кристалла («Z-кристаллы») и наклоненной под углом $76^\circ 7'$ («W-кристаллы»). Зависимость ΔH_2^2 от угла θ' совпадает, в первом приближении, с рассчитанной по формуле (III-7) для жесткой структуры с учетом внутри- и межмолекулярного вкладов. Как видно из рис. 64, изменение суммарного значения ΔH_2^2 обусловлено в основном вкладом межпротонного взаимодействия в CH_2 -группах Z-кристаллов, полностью ориентированных вдоль оси образца. Это подтверждается и характером зависимости ширины линии (δH) от θ' (рис. 65). Теоретическая кривая $\delta H = F(\theta')$ на рис. 65 построена с помощью выведенной в этой же работе $g(h)$ -функции для изолированных пар ядер при равномерном распределении межъядерных векторов по поверхности конуса.

Анализ зависимости ΔH_2^2 от θ' для ориентированного образца полимера в широком интервале температур позволяет

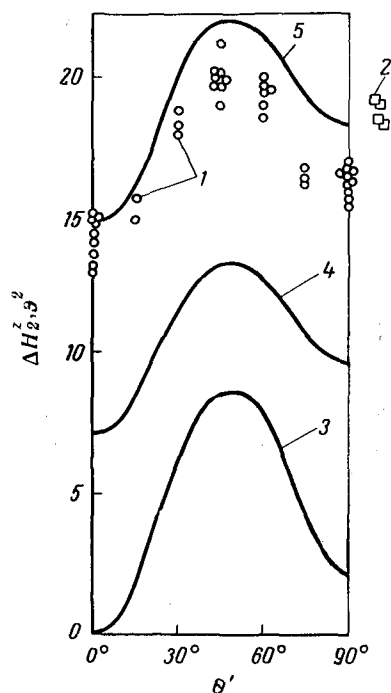


Рис. 64.
Зависимость второго момента линии спектра ЯМР (ΔH^2) полиоксиметилена при -196°C от угла поворота образца в магнитном поле (θ')¹¹⁸.
Точки — экспериментальные данные: 1 — для монокристаллических образцов; 2 — для поликристаллического образца (от θ' не зависит). Кривые — рассчитанные значения: 3 — вклад в ΔH^2 межпротонного взаимодействия CH_2 -групп Z-кристаллов; 4 — вклады CH_2 -групп Z- и W-кристаллов; 5 — суммарный второй момент линии спектра ЯМР. (Рассчитанный второй момент линии спектра ЯМР изотропного полиоксиметилена равен приблизительно 20 а^2 .)

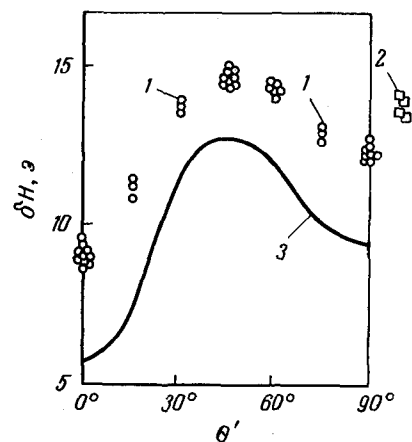
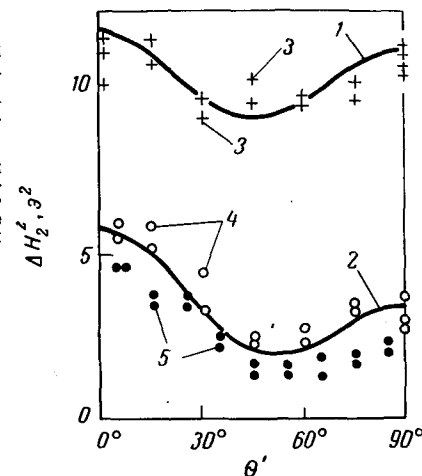


Рис. 65.
Зависимость ширины линии спектра ЯМР (δH) при -196°C от угла поворота образца полиоксиметилена в магнитном поле (θ')¹¹⁸.
1, 2 — экспериментальные данные для монокристаллических и поликристаллического (от θ' не зависит) образцов; 3 — рассчитанные значения для взаимодействия протонов в CH_2 -группах Z-кристаллов полиоксиметилена при уширении $8,4 \text{ а}^2$.

Рис. 66.
Зависимость второго момента линии спектра ЯМР (ΔH^2) растянутого образца политетрафторэтилена от угла между направлением вытяжки и вектором поля (θ')⁷³⁷.



1 — расчетная кривая для неподвижной решетки; 2 — расчетная кривая для решетки с вращением макромолекул вокруг их осей; 3, 4, 5 — экспериментальные данные, полученные при -156 , $+13$ и $+27^\circ\text{C}$ соответственно.

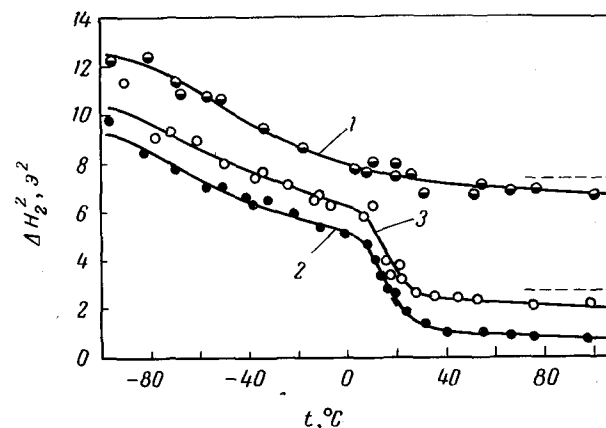


Рис. 67.
Зависимость второго момента линии спектра ЯМР (ΔH^2) политетрафторэтилена от температуры при разном угле между направлением вытяжки волокна и вектором поля³⁷⁰.
1 — $\theta' = 0^\circ$; 2 — 45° ; 3 — 90° ; пунктирные линии — теоретические значения ΔH^2 , рассчитанные для решетки со свободным вращением.

получить информацию о характере молекулярного движения. В ряде работ изучался ориентированный политетрафторэтилен (тефлон). Так, Сливтер⁶³⁴ и Ямагата с сотрудниками^{737,739} показали, что характер зависимости $\Delta H_2^2 = F(\theta')$ при комнатной температуре подтверждает вращение макромолекул вокруг их осей (рис. 66).

Сравнение кривых зависимости ΔH_2^2 от температуры, полученных для волокон тефлона при положении их под углами 0, 45 и 90° к вектору поля (рис. 67), показывает, что при 12 °C начинается вращение в кристаллических областях полимера³⁷⁰. Если ось вращения совпадает с направлением поля ($\theta' = 0^\circ$), то межъядерный вектор $F - F$ остается все время перпендикулярным к вектору поля, и на кривой $\Delta H_2^2 = f(t)$ для $\theta' = 0^\circ$ нет ступени (кривая 1), а при $\theta' = 45$ и 90° наблюдается падение ΔH_2^2 (кривая 2, 3).

Для линейного полиэтилена⁴⁷² экспериментально найденная зависимость ΔH_2^2 близка к теоретической, если принять, что происходят гармонические колебания всех цепей с угловой амплитудой 15°.

Зависимость $\Delta H_2^2 = f(t)$ для ориентированных образцов полиэтилена, расположенных под разными углами к вектору поля, изучали также Петерлин с сотрудниками^{537,551}, Фишер²⁸⁹ и Иваянаги³⁸². Образцы представляли собой растянутую пленку или слой пластинчатых монокристаллов, выпавших из раствора (в таком слое все оси молекул перпендикулярны плоскости ламелл). В ряде исследований показано, что с ростом температуры усиливается вращательное движение цепей.

В ориентированном волокне полиэтилентерефталата³⁷² повышение температуры от -93 до 122 °C вызывает большое падение ΔH_2^2 , когда волокно расположено перпендикулярно вектору поля. Это доказывает наличие заторможенного вращения CH_2 -группы вокруг оси, параллельной оси волокна.

В работе Казарян и Урмана⁵⁵ изучена зависимость ΔH_2^2 от θ' для аморфной однооснорастянутой пленки полиэтилентерефталата. Сравнение со значениями второго момента линии ЯМР, рассчитанными для разных моделей, показывает, что при комнатной температуре вращения цепей не происходит, а существует статистический набор молекул с разным углом поворота цепей вокруг их осей.

Ориентация молекул в волокнах поливинилового спирта изучена методом ЯМР в работах Волькенштейна с сотрудниками^{12,66}. Для образцов с различной степенью вытяжки рассчитаны средние значения $\sin^2 \omega$ и $\sin^4 \omega$.

Изучение деформированных полимеров. Упорядоченное расположение структурных элементов можно наблюдать и в деформированном, находящемся под напряжением образце полимера. Объектами изучения этого явления были натуральный каучук и синтетические волокна. Спектр ЯМР вулканизированного натурального каучука при небольшом растяжении (относительное удлинение 70%) существенно не изменился по сравнению со спектром нерастянутого образца³³⁸. Однако, как показали Коэн-Гардия и Габийяр²⁴², при сильном растяжении вид кривой температурной зависимости времени поперечной релаксации (T_2) для натурального каучука меняется (рис. 68). При низких температурах (от -20 до -30 °C) T_2 больше у растянутых образцов, а при высоких (от +10 до +20 °C) — у ненапряженных. При значениях удлинения от 70 до 300% и температурах от -10 до +10 °C наклон прямых $\Delta T_2/\Delta t$ линейно уменьшается при увеличении растяжения. Авторы не дают теоретического объяснения обнаруженному эффекту. Лёше⁴⁴⁷ предполагает, что он связан с уменьшением межмолекулярных расстояний в каучуке.

Ошима и Кусумота⁵³⁹ наблюдали ЯМР резины из натурального каучука при большом растяжении (относительное

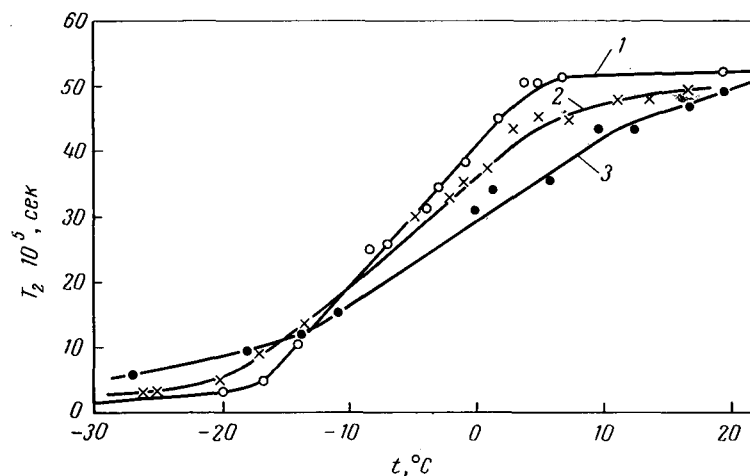


Рис. 68.

Зависимость времени поперечной релаксации (T_2) от температуры для каучука при разном относительном удлинении образца²⁴²:
1 — 10%; 2 — 170%; 3 — 300%.

удлинение 500%) в широком интервале температур (рис. 69). При температуре от комнатной до -15°C растяжение не влияет на ширину линии δH . При дальнейшем снижении температуры увеличение δH происходит у нерастянутого образца при температуре от -38 до -52°C , а у растянутого при температуре от -30 до -45°C ; по-видимому, ориентация молекул мешает движению сегментов. При низкой температуре ΔH_2^2 для растянутого образца составляет $20,3 \text{ э}^2$, а нерастянутого $18,5 \text{ э}^2$.

Считают^{108, 561}, что увеличение ΔH_2^2 с увеличением растяжения обусловлено более плотной упаковкой, приводящей к уменьшению расстояний между протонами. Волькенштейн³⁶ отмечает, что такое заключение вряд ли справедливо, так как плотность каучука практически не меняется при растяжении.

Весьма интересные результаты получены в работе Журкова и Егорова⁴⁶. При растяжении пучка волокон поликапролактама (капрона) и полиэтилентерефталата (лавсана) уменьшается интенсивность узкой компоненты линии ЯМР, что свидетельствует об уменьшении подвижности сегментов в полимере. После снятия нагрузки форма линии восстанавливается.

Вероятно, более детальные сведения можно было бы получить, изучая ЯМР деформированных образцов при расположении оси деформации полимера под разным углом к вектору поля.

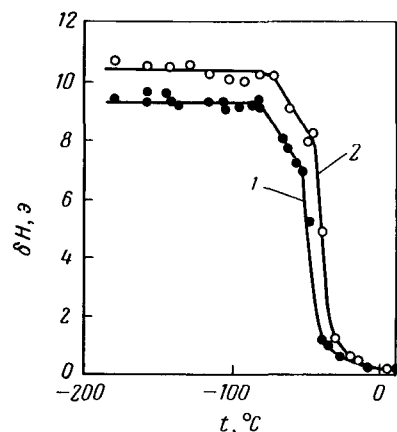
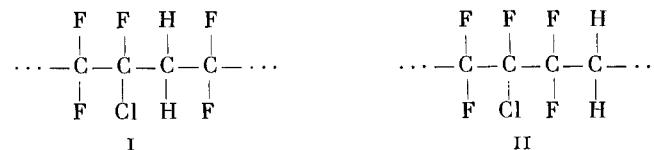


Рис. 69.
Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР каучука от температуры⁵³⁹:
1 — нерастянутый образец; 2 — при относительном удлинении образца 500%.

4

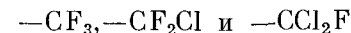
ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ЦЕПИ ПОЛИМЕРА

Порядок присоединения звеньев в цепи. Свойства линейного полимера существенно зависят от порядка присоединения звеньев. У полимеров, полученных из несимметричных винильных мономеров, могут быть два способа присоединения звеньев в цепи «голова к хвосту» и «голова к голове». Иногда эти структуры удается различить по величине ΔH_2^2 широких линий ЯМР блока полимера. Для сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом Любимов с сотрудниками⁸⁰ теоретически рассчитали, что внутримолекулярный вклад в ΔH_2^2 от ядер фтора для структуры I составляет $7,6 \text{ э}^2$ и для структуры II — $8,6 \text{ э}^2$:



Экспериментальное значение ΔH_2^2 при температуре -150°C равно $12,5 \text{ э}^2$; оцененный межмолекулярный вклад приблизительно равен $4,0 \text{ э}^2$; следовательно, структура II является более вероятной.

Более полную информацию дает изучение спектров ЯМР высокого разрешения. В одной из первых работ, посвященных изучению спектров ЯМР высокого разрешения полимеров, Бородин²³ определил содержание концевых групп



в ряде образцов жидких полимеров типа



Чтобы определить структуру поливинилиденфторида, Найлор и Ласоски⁴⁹⁸ измерили при рабочей частоте 30 Мгц величину химического сдвига ЯМР фтора (Δv в единицах частоты) относительно трифторуксусной кислоты для растворов ряда полимеров и получили следующие данные

(жирным шрифтом выделен атом, резонанс которого наблюдался):

Политрифторэтилен	$\left(\begin{array}{cccc} \text{F} & \textbf{F} & \text{F} & \text{F} \\ & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & & \\ \text{F} & \text{H} & \text{F} & \text{H} \end{array} \right)_n$	$\Delta\nu, \text{гц}$... -3950
Политрифторэтилен	$\left(\begin{array}{cccc} \text{F} & \text{F} & \textbf{F} & \text{F} \\ & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & & \\ \text{F} & \text{H} & \text{F} & \text{H} \end{array} \right)_n$... -1150
Политрифторхлорэтилен	$\left(\begin{array}{cccc} \text{F} & \textbf{F} & \text{F} & \text{F} \\ & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & & \\ \text{F} & \text{Cl} & \text{F} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$... -1500
Перфтордекановая кислота	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}_3\text{C}-\text{C}-(\text{CF}_2)_7-\text{COOH} \\ \\ \text{F} \end{array}$... -1250
Поливинилфторид	$\left(\begin{array}{cccc} \text{H} & \textbf{F} & \text{H} & \text{F} \\ & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$... -3100
Поливинилиденфторид	$\left(\begin{array}{cccc} \text{H} & \textbf{F} & \text{H} & \text{F} \\ & & & \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ & & & \\ \text{H} & \text{F} & \text{H} & \text{F} \end{array} \right)_n$... -400

Анализ таблицы позволяет сформулировать общие закономерности влияния заместителей на резонанс ^{19}F .

1. При замене H на Cl и F у того же атома углерода, у которого находится F, резонанс смещается в сторону больших частот. Это совпадает с данными, полученными для низкомолекулярных веществ: при увеличении электроотрицательности заместителя резонанс сдвигается в сторону больших частот.

2. При замене H на F у атома углерода, соседнего с тем, к которому присоединен F, резонанс смещается в сторону меньших частот. По-видимому, сдвиг обусловлен взаимодействием атома F с заместителем у соседнего атома C.

Для раствора поливинилиденфторида в диметилформамиде при рабочей частоте 30 Мгц получен спектр (рис. 70), состоящий из двух линий, расположенных при $\Delta\nu = 400 \text{ гц}$ и 1100 гц .

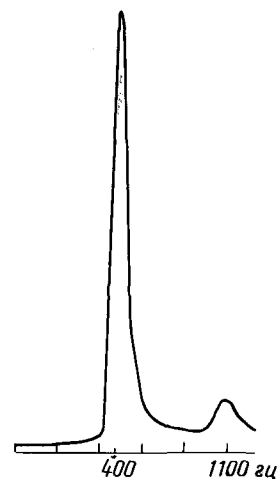


Рис. 70.
Спектр ЯМР фтора (исследовался раствор поливинилиденфторида в диметилформамиде ⁴⁹⁸).

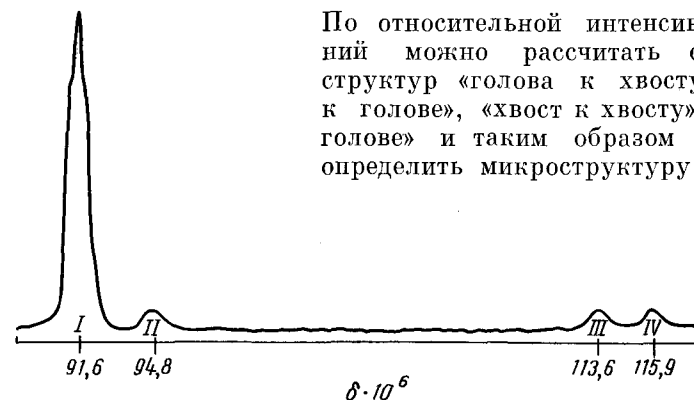
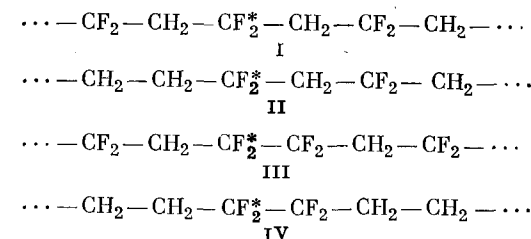


Рис. 71.
Спектр ЯМР высокого разрешения фтора (исследовался 25%-ный раствор поливинилиденфторида в N,N-диметилацетамиде при комнатной температуре и рабочей частоте 56,4 Мгц). Химический сдвиг δ указан относительно внутреннего стандарта CFCl_3 ⁷¹⁸.

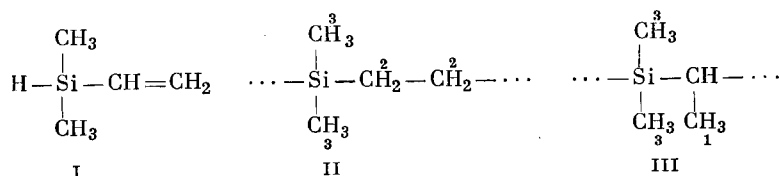
Они соответствуют двум возможным структурам полимера: «голова к хвосту» и «голова к голове». Отношение интенсивностей максимумов показывает, что в поливинилиденфториде, полученном полимеризацией с инициатором диазотипа, содержится 8—10% структур «голова к голове».

В спектре раствора поливинилиденфторида в N,N-диметилацетамиде (рис. 71), снятом при частоте 56,4 Мгц, достигнуто лучшее разрешение ⁷¹⁸ (см. также ⁷²²) и видно 4 линии фтора, соответствующие структурам:



По относительной интенсивности линий можно рассчитать содержание структур «голова к хвосту», «голова к голове», «хвост к хвосту», «хвост к голове» и таким образом полностью определить микроструктуру цепи.

Для полимеров, образующихся при полимеризации диметилвинилсилана (I), предполагалась²⁵⁷ структура (II)



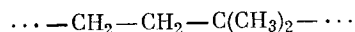
Но в спектре ЯМР раствора полимера было найдено три сигнала: дублет метильных протонов в группе $>\text{CH}-\text{CH}_3$, обозначенных (I) в формуле III; синглет протонов метиленовых групп (2) и синглет протонов метильных групп у атома кремния (3), что доказывает наличие двух структур полимера — II и III²⁵⁸. По отношению площадей сигналов определен состав полимера: 75% структуры II и 25% структуры III.

Аналогичный анализ проведен и для полимеров диэтилвинилсилана, дифенилвинилсилана и метилфенилсилана.

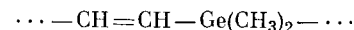
Спектры высокого разрешения растворов полибутадиена и полидиметилбутадиена позволяют определить содержание 1,2- и 1,4-звеньев в цепи^{104,606}.

В цепи полихлоропрена могут встречаться звенья четырех типов: 1,4-*транс* (I); 1,4-*цис* (II); 1,2-(III) и 3,4-(IV). При 1,4-полимеризации возможно присоединение звеньев по типу «голова к хвосту» (V), «голова к голове» (VI) и «хвост к хвосту» (VII). В спектре ЯМР растворов полихлоропрена в сероуглероде, снятых при частоте 100 МГц, химический сдвиг для олефиновых протонов в *цис*-конфигурации равен $5,51 \cdot 10^{-6}$; в *транс*-конфигурации $5,35 \cdot 10^{-6}$. Порядок присоединения звеньев в цепи определяется по форме сигнала ЯМР метиленовых групп. В *транс*-полимере этот сигнал состоит из дублета $2,37 \cdot 10^{-6}$ и $2,33 \cdot 10^{-6}$, отвечающего типу присоединения V, пика при $2,50 \cdot 10^{-6}$ — типу VI и мультиплета при $2,18 \cdot 10^{-6}$ — типу VII. Сигнал метиленовых протонов *цис*-полихлоропрена состоит из дублета $2,56 \cdot 10^{-6}$ и $2,52 \cdot 10^{-6}$ (тип VI) и пика при $2,35 \cdot 10^{-6}$ (тип V). Комбинируя данные, полученные из спектра ЯМР и ИК-спектра, Фергюсон²⁸⁴ полностью определил структуру цепи ряда образцов полихлоропрена.

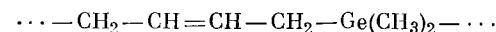
По относительной интенсивности пиков метильных и метиленовых протонов полимера 3-метилбутена-1 установлено⁵⁹, что цепь полимера состоит из α -диметилпропановых звеньев



Вольпин с сотрудниками³⁷, действуя ацетиленом на двуиодистый германий и метилируя полученный продукт метилмагниййодидом, синтезировали полимер с чередующимися двойными связями и с атомами германия в цепи. В спектре ЯМР раствора полимера имеются лишь два пика с отношением интенсивностей 1:3 и химическим сдвигом относительно бензола $0,3 \cdot 10^{-6}$ и $7,0 \cdot 10^{-6}$. Эти пики отвечают метиновым и метильным протонам, что доказывает структуру полимера:



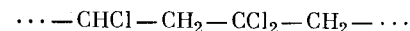
Строение цепи германийорганического полимера



полученного метилированием продукта реакции трихлоргермана с избытком дивинила, также установлено на основании спектра ЯМР⁹¹.

Метод ЯМР использовался при изучении структуры полимеров, полученных из нитрилов ароматических и алифатических кислот⁶⁹, а также из 9-винилантрацена⁴⁷⁶, циклооктадиена^{1,5}⁵⁸⁴, 4-метилпентена^{324,703}, метилциклогексена⁴⁵³, диметилгексадиена³²⁸, трихлорбутадиена¹²³, винилбензоата¹⁷², ацетона⁴⁸⁷, норборнадиена⁴⁰⁸, ацетальдегида⁶⁹⁹, полимеров, полученных из дитоллилэтана и диизопропилбензола⁶⁸, при изучении структуры производных целлюлозы³¹⁰, феноло-формальдегидных смол^{673,726}, полиуретановых эластомеров⁶⁶⁹ и так называемых «фантом» полимеров, получаемых полимеризацией с переходом протона или функциональной группы⁴⁹⁵.

Анализ спектров высокого разрешения сополимеров позволяет детально изучить микроструктуру цепи. В спектре ЯМР растворов сополимера винилхлорида и винилиденхлорида в *о*-дихлорбензоле (рис. 72), снятом при температуре 100 °С, протоны CH_2 -группы дают триплет²³⁸. Два крайних больших пика отвечают сегментам, составленным лишь из звеньев винилхлорида и винилиденхлорида, а средний слабо выраженный пик — граничным структурам



Соотношение интенсивностей пиков дает возможность рассчитать содержание структур: винил — винил, винил — винилиден и винилиден — винилиден. Показано²³⁷, что в образце сополимера, полученном при малой степени превращения из смеси мономеров с отношением [винилиденхлорид]/[винилхлорид] = 25/75, содержится 45% структур «голова к голове».

Рис. 72.

Сигнал CH_2 -группы в спектрах ЯМР растворов полимеров в *o*-дихлорбензоле при 100 °C 238:

1 — поливинилхлорид; 2 — поливинилиденхлорид; 3 — сополимер винилхлорида и винилиденхлорида.

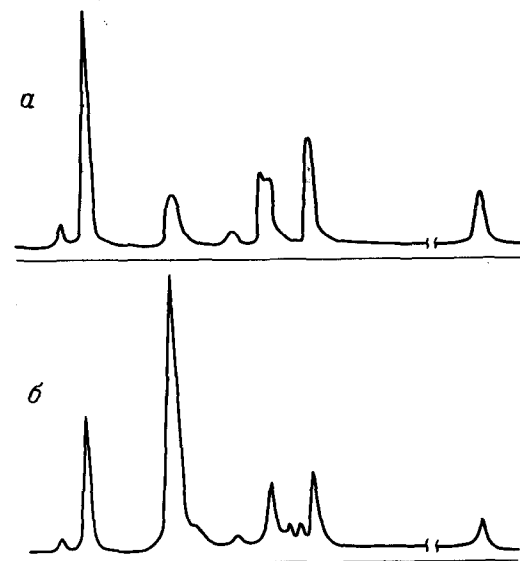
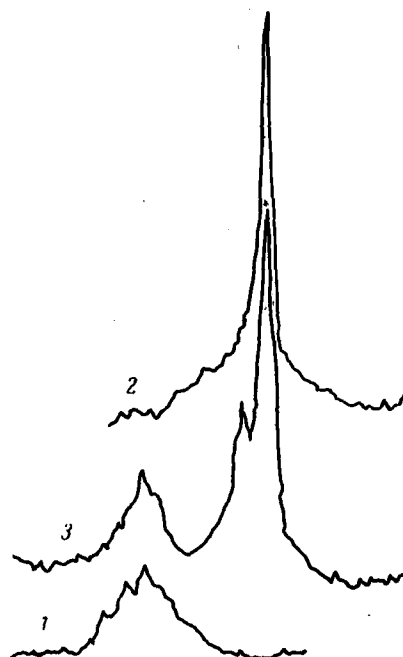


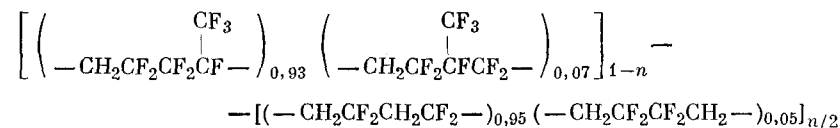
Рис. 73.

Спектр ЯМР фтора (исследовались сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом, 50%-ный раствор в ацетоне) 283:

a — 61 мол. %; б — 85 мол. % винилиденфторида.

При увеличении отношения [винилиденхлорид]/[винилхлорид] до 85/15 доля таких структур уменьшается до 10%, цепь гомополимера винилиденхлорида состоит лишь из структур «голова к хвосту». Строение цепи сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида изучалось также в работе Окуда ⁵³⁶.

С помощью полуэмпирических закономерностей, установленных между величиной химического сдвига и строением, Фергюсон ²⁸³ анализирует спектры ЯМР высокого разрешения ряда сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом (рис. 73). Используя данные по величине химического сдвига и интенсивности девяти линий резонанса ^{19}F , автор показывает, что сополимер имеет «случайную» линейную структуру, в нем нет звеньев, состоящих из расположенных рядом остатков гексафторпропилена, участков блок-полимеров и разветвлений. Структура сополимеров описывается формулой



при $n = (x - 50)/x$ и $x > 50$

где x — количество винилиденфторида в сополимере, мол. %.

По спектру ЯМР сополимера пропилена со стиролом сделан ¹⁵⁶ вывод о том, что в цепи имеются лишь короткие последовательности звеньев стирола. Оказалось, что фенильные протоны дают лишь один пик, а из работы Бови с сотрудниками ²⁰⁴ известно, что полистирол дает два фенильных пика при степени полимеризации больше десяти (см. стр. 258).

В спектрах ЯМР растворов сополимеров метилметакрилата со стиролом в четыреххлористом углероде протоны метоксигрупп метилметакрилата дают два пика ⁵⁰⁵. Один из них имеет такую же величину химического сдвига, как и в спектре полиметилметакрилата. Если же в цепи сополимера рядом со звеном метилметакрилата находится остаток стирола, то вследствие диамагнитного экранирующего действия фенильной группы сигнал протонов OCH_3 -группы этого звена смещается в сторону большей напряженности поля и в спектре получается второй пик. Такое же явление наблюдается и в спектрах хлороформных растворов сополимеров метилметакрилата с *n*-ксилиленом ⁵⁰⁶. Спектр ЯМР, так же как и ИК-спектр, подтверждает образование сополимерной структуры. Строение цепи сополимеров метилметакрилата изучено также Като с сотрудни-

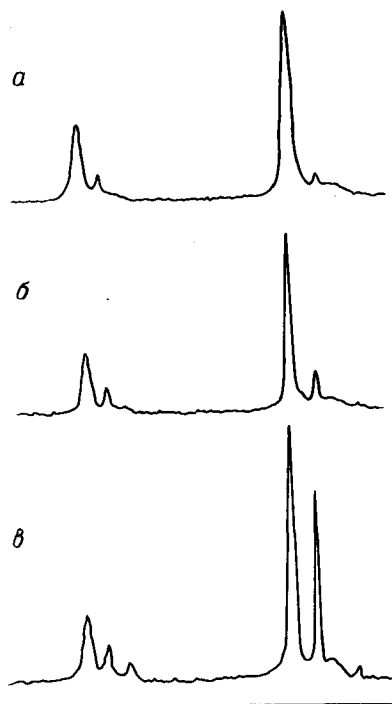
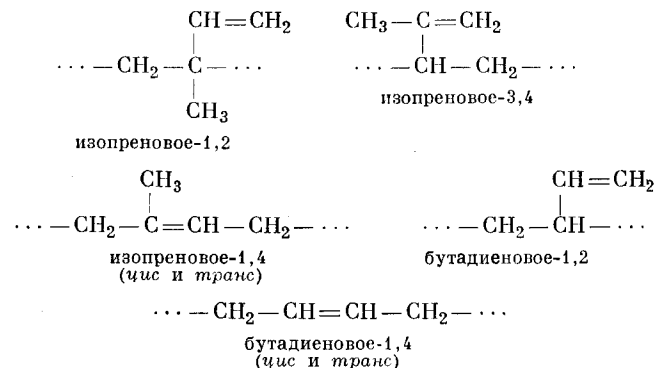


Рис. 74.
Спектры ЯМР высокого разрешения сополимеров изопрена с бутадиеном (5%-ный раствор в четыреххлористом углероде) при 25 °С и разном соотношении изопрен : бутадиен ²²⁸:
а — 1 : 10; б — 1 : 4; в — 1 : 1.

ками ³⁹⁹ и в работах Бови ¹⁹⁴ и Харвуда и Ритчи ³⁴⁵, рассмотренных ниже в связи с изучением стереорегулярности полимеров.

Используя в качестве стандартов натуральный каучук, *цис*- и *транс*-полибутадиен и низкомолекулярные вещества, Хан Ю-Чен ²²⁸ полностью определил микроструктуру сополимеров изопрена и бутадиена. По спектрам 5%-ного раствора сополимеров в четыреххлористом углероде (рис. 74) с точностью 2—3% определены концентрации следующих звеньев:



Разветвленность цепи. Степень разветвленности влияет на плотность упаковки и на подвижность молекулярных групп в полимере и поэтому проявляется в спектрах ЯМР твердых полимеров. Так, в ряде работ ^{306, 307, 472, 630} отмечается, что линия спектра ЯМР полиэтилена с разветвленными цепями уже, а следовательно, и подвижность протонов больше, чем в линейном полиэтилене.

Петерлин с сотрудниками ^{549, 550, 553} предприняли специальное исследование по изучению степени разветвленности и кристалличности полиэтилена дилатометрическим методом и методом ЯМР. На рис. 75 видна разница в форме линий ЯМР, снятых как при 20 °С, так и при —170 °С. Остаточная интенсивность узкой компоненты при —170 °С пропорциональна отношению $[\text{CH}_3]/[\text{CH}_2]$ в полимере.

Ход кривых температурной зависимости δH и, в еще большей степени, ΔH_f^0 (рис. 76) зависит от степени разветвленности цепи полимера. По уменьшению ширины линий с температурой (рис. 76, а) рассчитана частота корреляции ν_K . Для линейного полиэтилена получена прямая $\lg \nu_K = F(1/T)$, наклон которой соответствует энергии активации 2,8 ккал/моль.

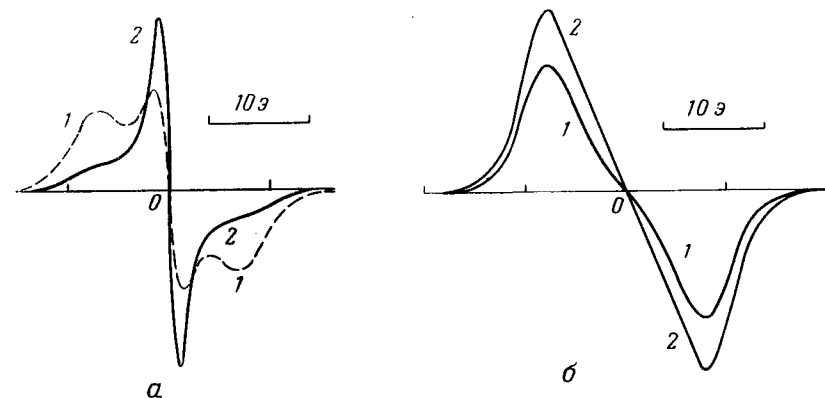


Рис. 75.
Линии спектров ЯМР двух образцов полиэтилена при 20 °С (а) и —170 °С (б) ⁵⁴⁹:
1 — линейный; 2 — разветвленный полиэтилен.

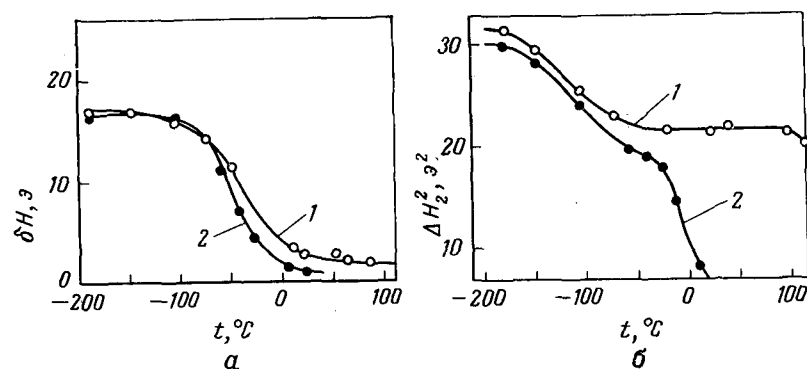


Рис. 76.
Зависимость ширины линии (δH , а) ⁵⁴⁹ и второго момента линии (ΔH^2 , б) ⁵⁵³ спектра ЯМР образцов полиэтилена от температуры:
1 — линейный; 2 — разветвленный полиэтилен.

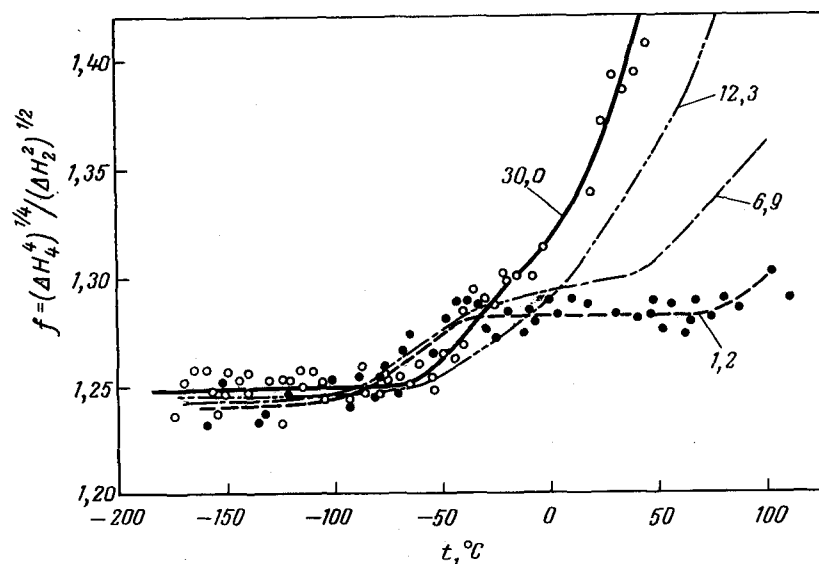


Рис. 77.
Зависимость коэффициента формы линии спектра ЯМР $f = (\Delta H_4)^{1/4} / (\Delta H_2)^{1/2}$ от температуры для четырех образцов полиэтилена с разной степенью разветвленности (цифры на кривых — число CH_3 -групп на 1000 атомов C в цепи ⁶⁸⁸).

Для разветвленного полиэтилена получаются две прямые, пересекающиеся при -63°C . По наклону кривых определены энергии активации: 2,0 и 5,8 ккал/моль.

Форму линии ЯМР можно характеризовать «коэффициентом формы линии», равным отношению $(\Delta H_4)^{1/4} / (\Delta H_2)^{1/2}$. Как видно из рис. 77, степень разветвленности полиэтилена ⁶⁸⁸ весьма заметно сказывается на ходе кривой температурной зависимости коэффициента формы линии при $t > -100^\circ\text{C}$.

Глазков ³⁸ указывает, что и для полисахаридов также степень разветвленности цепи влияет на ΔH^2 . Если количество концевых групп в полимере достаточно велико — порядка 1% и более, то можно определить их содержание по спектру ЯМР высокого разрешения раствора. Таким способом, измеряя отношение интенсивностей сигналов CH_3 - и CH_2 -групп ⁵⁵⁷, удается оценить степень разветвленности полиэтилена низкой плотности.

Стереохимическое строение. Одной из актуальных задач физической химии полимеров является изучение влияния стереохимического строения полимера на его свойства. При этом может быть использован метод ЯМР широких линий, так как конфигурация и конформация цепи существенно влияют на форму, ширину и второй момент линии, а также времена релаксации ЯМР полимера в блоке.

Широко используется и метод ЯМР высокого разрешения, так как форма линии спектров ЯМР растворов полимеров тоже зависит от стереохимического строения цепи.

Отражению стереохимической структуры в спектрах ЯМР и влиянию стереорегулярности на времена релаксации полимеров в блоке посвящен ряд работ, объектом исследования в которых были полиакрилаты ^{13,14,507,574}, полипропилен ^{334,407,600,602,644} и другие полимеры.

В работах Баженова, Волькенштейна, Кольцова и Хачатурова ^{13,14} сняты линии поглощения ЯМР при температурах от комнатной до 240°C для шести образцов полиметилметакрилата, из которых два представляли собой технический плексиглас (атактический), полученный радикальной полимеризацией, три образца изотактических и один синдиотактический, полученные каталитической полимеризацией.

На рис. 78, а, б показана температурная зависимость δH и ΔH^2 для трех образцов полиметилметакрилата. Видно, что излом на кривых $\Delta H^2 = f(t)$ в области температуры стеклования t_c у стереорегулярных полимеров резче, чем у атакти-

ческого. Из рисунка видно, что у изотактического образца температура стеклования около 50 °С, у синдиотактического — выше 200 °С, что согласуется с более низкой температурой размягчения изотактического полимера, а также с данными по диэлектрическим потерям и двойному лучепреломлению. Для атактического полиметилметакрилата $t_c = 100\text{--}120$ °С. Авторы считают, что атактический полиметилметакрилат является своего рода сополимером или смесью двух стереорегулярных форм. Аналогичные результаты получены для стереорегулярных полиметилметакрилатов в работе Нишиока с сотрудниками⁵⁰⁷.

Сравнение кривых температурной зависимости спин-решеточного времени релаксации T_1 для образцов полиметилметакрилата⁵⁷⁴ показывает, что высокотемпературный минимум T_1 изотактического полимера сдвинут на 40 град по сравнению с минимумом T_1 синдиотактического полимера. Для технического полиметилметакрилата зависимость $T_1 = f(t)$ близка к кривой для синдиотактического полимера.

Детально изучено влияние стереорегулярности на спектр ЯМР полипропилена. Сликтер и Мандель^{644, 646} показали, что уменьшение ширины узкой компоненты линии при нагревании у атактического полипропилена происходит при более низкой температуре, чем у изотактического. Это объясняется тем, что

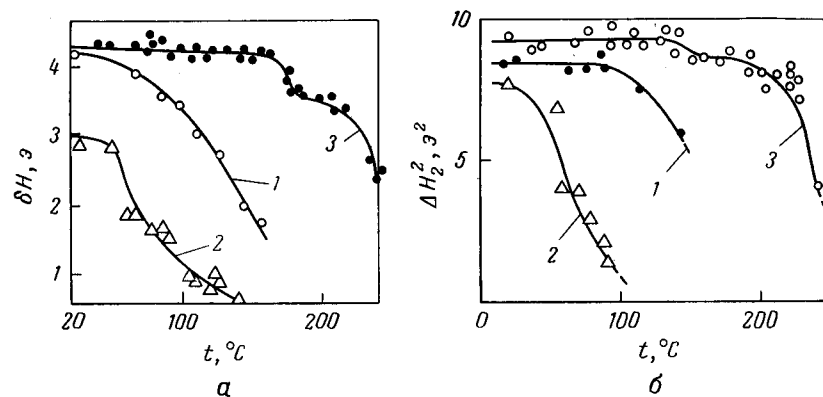


Рис. 78.

Зависимость ширины линии (δH , а) и второго момента линии (ΔH^2 , б) спектра ЯМР полиметилметакрилата от температуры¹⁴:

1 — атактический полимер радикальной полимеризации; 2 — изотактический полимер каталитической полимеризации; 3 — синдиотактический полимер каталитической полимеризации.

кристаллиты, имеющиеся в изотактическом полимере, мешают молекулярному движению в аморфных областях. Широкая компонента линии остается постоянной, следовательно, в кристаллических областях движение остается мало интенсивным (рис. 79).

Низкотемпературное уменьшение ΔH^2 для обоих полимеров лежит в одном интервале температур (рис. 80). Как показало исследование спектра ЯМР дейтерированного полипропилена³³⁴, низкотемпературное уменьшение ΔH^2 объясняется движением боковых метильных групп в цепи. Очевидно, вращение CH_3 -групп не зависит от упорядоченности структуры.

Зауэр и др.⁶⁰⁰ нашли, что падение ΔH^2 , соответствующее β -переходу (стеклованию в аморфных областях) в изотактическом полипропилене, происходит при температурах приблизительно на 30 град выше, чем в атактическом.

Влияние стереорегулярности на время спин-решеточной релаксации ЯМР протонов в полипропилене видно на рис. 81, взятом из работы Каваи с сотрудниками⁴⁰⁷. В широком интервале температур для изотактического полипропилена T_1 втрое больше, чем для атактического. Низкотемпературный минимум T_1 при -130 °С совпадает у обоих образцов, что подтверждает малое влияние стереорегулярности на движение CH_3 -групп (см. гл. IV). Высокотемпературный минимум T_1 у изотактического полимера наблюдается при 100 °С, а у атактического при 50 °С, что находится в качественном согласии с данными, полученными по зависимости ширины линии ЯМР от температуры.

Методом ЯМР изучались также и другие стереорегулярные полимеры: изотактический полибутилен и полистирол⁶²⁸, полиметилпентен-4²²³. Сликтер⁶²⁸ нашел, что ΔH^2 атактического полибутена меньше, чем ΔH^2 изотактического (рис. 82, а), а ΔH^2 полистирола (рис. 82, б) при низких температурах не зависит от стереорегулярности. Однако с увеличением температуры падение ΔH^2 для атактического полистирола больше, чем для изотактического, так как из-за менее плотной упаковки молекулярное движение в аморфном полимере сильнее, чем в кристаллическом.

Полимеры регулярной структуры с двойными связями в цепи могут существовать в двух геометрически изомерных формах: *цис* и *транс*. Метод ЯМР широких линий позволяет обнаружить существенную разницу в характере молекулярного движения в обеих формах.

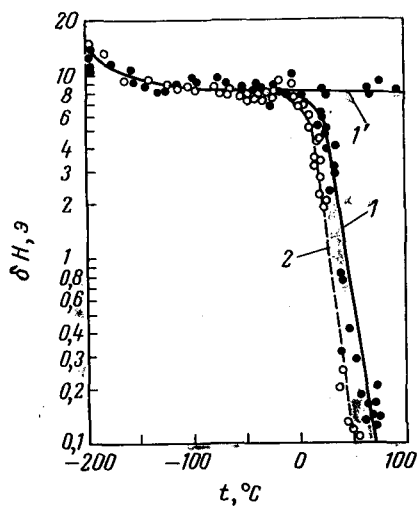


Рис. 79.
Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР изотактического (кривые 1, 1') и атактического (кривая 2) полипропилена от температуры ⁶⁴⁴.

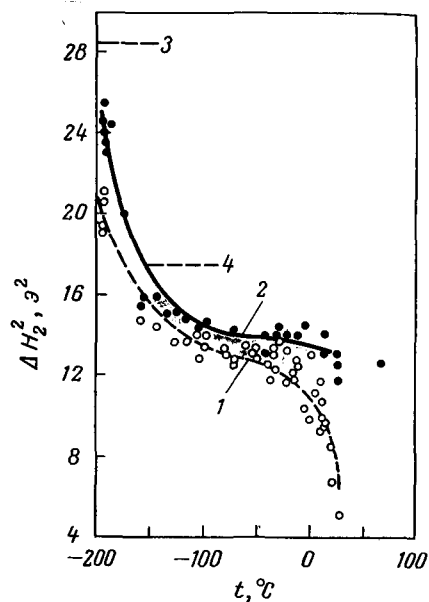


Рис. 80.
Зависимость второго момента линии (ΔH_2^2) спектра ЯМР полипропилена от температуры ⁶⁴⁴:
1 — изотактический; 2 — атактический полипропилен; 3 — теоретическое значение ΔH_2^2 для структуры с неподвижными CH_3 -группами; 4 — то же для структуры с вращающимися CH_3 -группами.

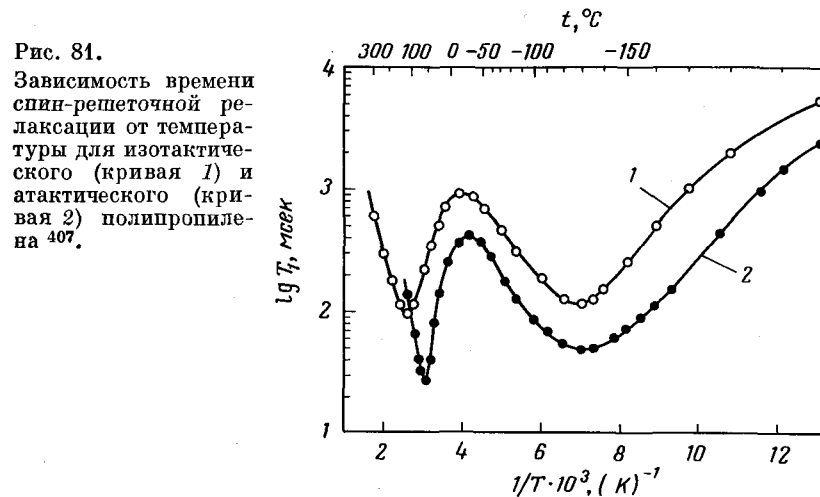


Рис. 81.
Зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры для изотактического (кривая 1) и атактического (кривая 2) полипропилена ⁴⁰⁷.

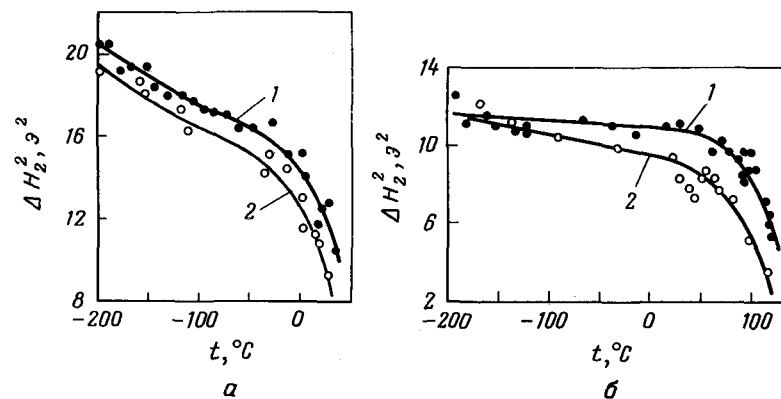
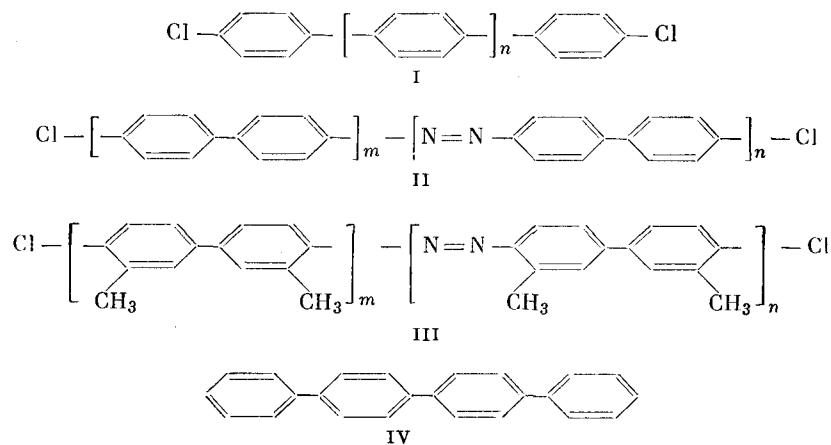


Рис. 82.
Зависимость второго момента линии (ΔH_2^2) спектра ЯМР полибутена (а) и полистирола (б) от температуры ⁶²⁸:
1 — изотактический; 2 — атактический полимер.

В работах Такеда с сотрудниками⁶⁷⁶ и Гупта³³¹ изучались синтетические каучуки: *цис*- и *транс*-полиизопрены и *цис*- и *транс*-полибутадиены. Уменьшение ширины линии, отвечающее температуре стеклования, для *транс*-изомеров наблюдается при более высокой температуре, чем для *цис*-изомеров. Так, для полибутадиена соответственно при -46 и -90 °C (рис. 83, а, б). Для *транс*-полибутадиена (рис. 83, б) уменьшение ΔH_2^2 с температурой идет в две стадии: при -120 и -40 °C. Авторы предполагают, что два перехода соответствуют началу движения молекулярных цепей в аморфных и кристаллических областях полимера (см. гл. IV). Для *цис*-полибутадиена температуры этих переходов почти совпадают, и ΔH_2^2 уменьшается плавно (рис. 83, а).

Свойства полимеров с системой сопряженных связей существенно зависят от того, имеет ли макромолекула плоскую структуру или соседние звенья некопланарны. В нашей работе¹¹⁶ сделана попытка применить метод ЯМР для выяснения структуры полифенилена и его производных. Сняты спектры ЯМР полифенилена (I), полиазофенилена (II), метилзамещенного полиазофенилена (III) и модельного вещества кватерфенила (IV) при температурах -196 , $+20$ и $+175$ °C.



Найденное значение ΔH_2^2 при температуре -196 °C для кватерфенила $12,6$ э² удовлетворительно совпадает с рассчитанным $12,0$ э² по известной структуре⁵⁵⁵. Для полифенилена экспериментально определенная величина $\Delta H_2^2 = 10,4$ э² значительно

меньше, чем рассчитанное для плоской структуры ($14,8$ э²). Такое же расхождение найдено и для полиазофенилена и метилзамещенного полиазофенилена. Это свидетельствует в пользу некопланарности соседних фенильных ядер в молекулах этих полимеров; согласие рассчитанной и экспериментальной величин ΔH_2^2 достигается, если допустить, что плоскости соседних ядер повернуты вокруг связи на 35° .

Вероятно, наиболее важной является разработка метода определения стереохимической структуры полимеров по спектрам ЯМР высокого разрешения их растворов.

Спектры ЯМР полимеров, как правило, сложны, и для их интерпретации используют различные приемы. Сравнивают спектры исследуемых образцов полимеров со спектрами полимеров известной стереорегулярности, их смесей и спектрами модельных соединений (димеров, тримеров и олигомеров). Для улучшения разрешения подбирают подходящие растворители и снимают спектры при высокой температуре. Для упрощения спектров используют дейтерирование полимеров и метод двойного резонанса (устранение спин-спиновой взаимодействия).

В результате работ ряда исследователей в течение 1959—1964 гг. удалось разработать методы определения стереорегулярности полиметакрилатов, полиакрилатов, полистирола, полиметилстирола, поливинилхлорида, полипропилена, поливинилового спирта, полиалкилвиниловых эфиров, политрифторхлорэтилена и других полимеров. По-видимому, сейчас еще трудно сформулировать общие закономерности зависимости формы спектра ЯМР от конфигурации и конформации макромо-

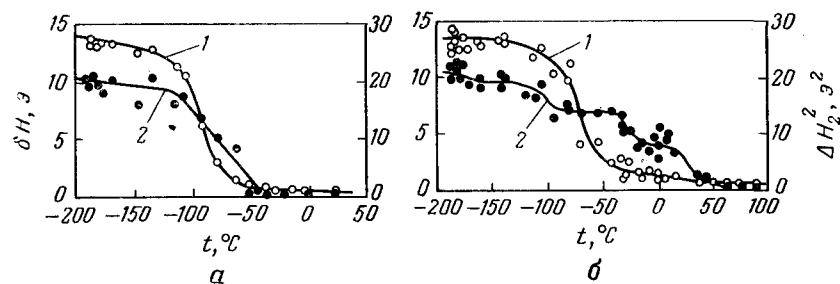
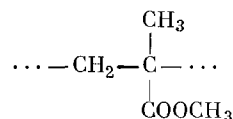


Рис. 83.

Зависимость ширины линии (δH , кривая 1) и второго момента линии (ΔH_2^2 , кривая 2) спектра ЯМР *цис*-полибутадиена (а) и *транс*-полибутадиена (б) от температуры⁶⁷⁶.

лекулы в растворе, и мы ограничимся лишь изложением основных полученных результатов.

Лучше всего изучен полиметилметакрилат



анализу спектров которого посвящен ряд работ^а. Результаты этих работ хорошо совпадают между собой.

На рис. 84 приведены типичные спектры двух образцов полиметилметакрилата — изотактического (а) и синдиотактического (б). Спектры сняты для 2%-ных растворов полимеров в хлороформе при температуре 120 °С (при более низкой температуре разрешение недостаточно). Крайняя правая линия относится к внутреннему стандарту — тетраметилсилану, положение остальных пиков указано в единицах шкалы τ : в частях на 1 млн. по отношению к сигналу тетраметилсилана, для которого принимается значение 10 τ ^б. При 6,41 τ в обоих спектрах наблюдается сигнал эфирной группы — COOCH_3 . Оба протона метиленовой группы магнитно эквивалентны и дают одну линию при 8,18 τ , если звено, стоящее в цепи рядом с CH_2 -группой, имеет конфигурацию, противоположную конфигурации данного звена, т. е. связано синдиотактически. Изотактическая связь, когда соседнее с CH_2 -группой звено имеет ту же конфигурацию, что и данное звено, снимает магнитную симметрию обоих метиленовых протонов, и, вследствие спин-спинового взаимодействия, получается квадруплет (рис. 84, а). Центры составляющих его дублетов расположены при 7,83 и 8,46 τ . В спектре полимера, содержащего 81% изотактических связей (рис. 84, в), видны одновременно и синглет при 8,18 τ и два дублета при 7,83 и 8,46 τ .

Протоны α -метильных групп дают три линии (при 8,80, 8,96 и 9,09 τ) в зависимости от того, как связаны два соседних звена:

1) с обеих сторон данного звена изотактические связи (изотактическое звено) — линия 8,80 τ ;

^а См. литературу 15, 16, 193, 202, 210, 391, 392, 400, 477, 479, 510, 511, 707, а также раздел о полимеризации в гл. V.

^б Иногда величину химического сдвига тетраметилсилана принимают за 0 и отсчитывают химический сдвиг в миллионных долях напряженности поля от сигнала тетраметилсилана в сторону меньшей напряженности (шкала δ), причем $\delta = 10 - \tau$.

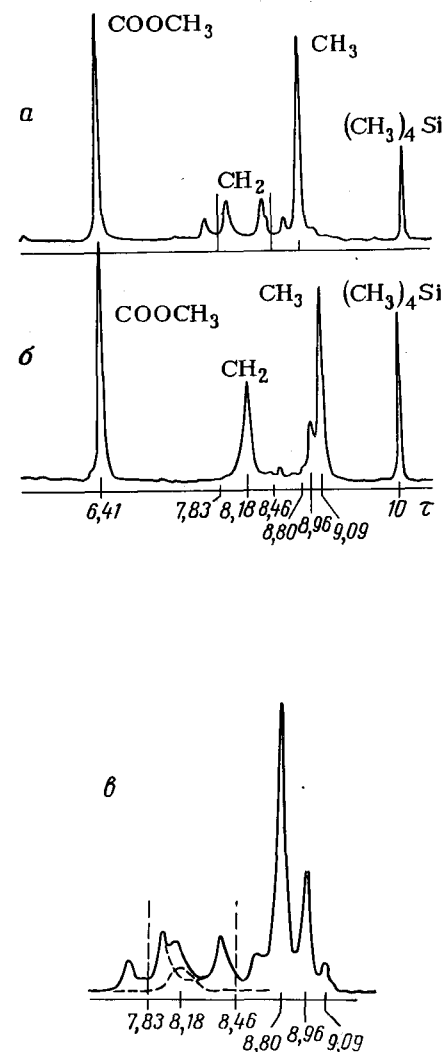


Рис. 84.

Спектры ЯМР 2%-ных растворов полиметилметакрилата в хлороформе при 120 °С²¹⁰:

а — изотактичность 95%; б — синдиотактичность 85%; в — изотактичность 81%.

2) с одной стороны изотактическая связь, а с другой синдиотактическая (гетеротактическое звено) — линия 8,96 τ ;

3) с обеих сторон синдиотактические связи (синдиотактическое звено) — линия 9,09 τ .

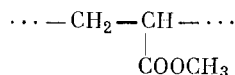
В спектре изотактического полимера (рис. 84, а) сильнее всего линия 8,80 τ , а в спектре синдиотактического — пик 9,09 τ . Следовательно, по соотношению интенсивностей линий в спектре ЯМР высокого разрешения полиметилметакрилата можно определить доли изотактических и синдиотактических связей и доли изотактических, гетеротактических и синдиотактических звеньев^а.

Эти данные широко используются при изучении полимеризации метилметакрилата (см. гл. V).

Общие закономерности, наблюдаемые в спектрах ЯМР полибутилметакрилата, сходны с установленными для полиметилметакрилата, но выражены менее четко. По виду спектра возможна лишь качественная оценка типа стереорегулярности¹⁵.

Для изучения структуры полиметакриловой кислоты^{195, 441} метилируют ее диазометаном и снимают спектр ЯМР раствора полученного полиметилметакрилата. Аналогично переводят в полиметилметакрилат гидролизом и метилированием препараты полимеров метакрилового ангидрида^{368, 430, 689}, полимера метакрилонитрила^{658, 659}, полимера ментолового эфира метакриловой кислоты⁶⁵⁷, а также полимеров дигидрата метакрилата бария⁷⁴, так как метод определения стереорегулярности по спектру ЯМР лучше всего разработан для полиметилметакрилата.

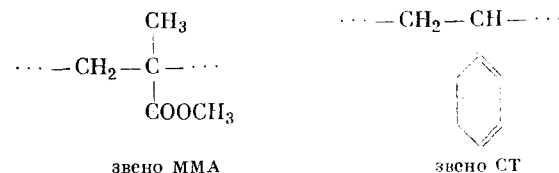
На спектре ЯМР полиметилакрилата



также сказывается стереорегулярность, что проявляется в изменении формы сигнала метиленовых протонов⁴⁵⁷. В синдиотактическом полимере CH_2 -протоны дают триплет, в изотактическом — мультиплет, отвечающий части АВ спектра типа АВКЛ. Поэтому удобно для определения стереорегулярности полиакрилонитрила перевести его в полиметилакрилат.

^а Применяют также термины: изотактические и синдиотактические *диады*; изотактические, гетеротактические и синдиотактические *триады*.

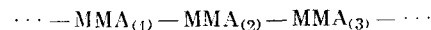
Удалось^{194, 227} полностью расшифровать стереохимическую конфигурацию и порядок расположения звеньев в сополимере метилметакрилата (ММА) со стиролом (СТ) и метилстиролом



В спектрах растворов сополимеров метилметакрилата и стирола (ММА + СТ) в четыреххлористом углероде или в хлороформе (рис. 85) имеются пики фенильных протонов СТ в области 3,0—3,5 τ , протонов OCH_3 -групп ММА при 6,4—7,9 τ , CH_2 -групп ММА и CH_2 -групп СТ при 8,1—8,5 τ . α - CH_3 -групп ММА при 8,8—9,5 τ .

Строение сополимера можно определить по форме сигнала протонов OCH_3 -групп. Для сигнала метоксильной группы звена MMA_2 возможны следующие формы:

1. С обеих сторон звена $\text{MMA}_{(2)}$ стоят звенья метилметакрилата



— один пик при 6,40 τ независимо от стереохимической конфигурации $\text{MMA}_{(1)}$ и $\text{MMA}_{(3)}$.

2. С одной стороны звена $\text{MMA}_{(2)}$ стоит звено стирола



— два пика: при 7,0—7,2 τ и 6,4—6,8 τ , отвечающие структурам, в которых $\text{ST}_{(3)}$ имеет ту же конфигурацию, что и $\text{MMA}_{(2)}$, или противоположную.

3. С двух сторон звена $\text{MMA}_{(2)}$ стоят звенья стирола



— три пика: при 6,9, 7,2, 7,5 τ в зависимости от того, имеют ли оба звена СТ ту же конфигурацию, что и $\text{MMA}_{(2)}$ («соизотактическая структура»), одно звено СТ имеет ту же конфигурацию, а второе — противоположную («согетеротактическая») или оба звена СТ по конфигурации противоположны звену $\text{MMA}_{(2)}$ («синдиотактическая структура»).

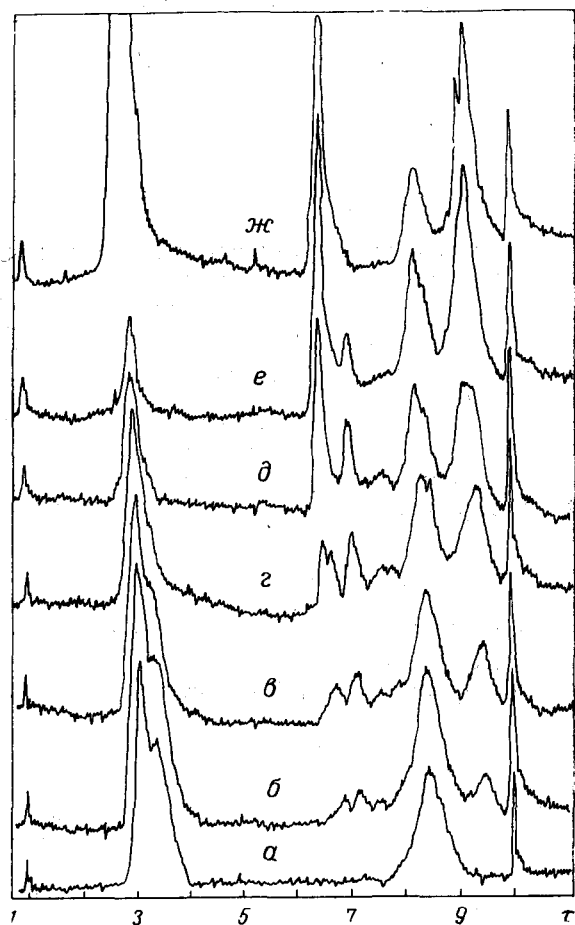


Рис. 85.

Спектры ЯМР 20%-ных растворов сополимеров метилметакрилата со стиролом в четыреххлористом углероде (*а — е*) и хлороформе (*ж*) при 90 °С и разным исходном соотношении мономеров в реакционной смеси¹⁹⁴:

а — 0 : 100; *б* — 10 : 90; *в* — 25 : 75; *з* — 50 : 50; *д* — 75 : 25; *е* — 90 : 10; *ж* — 100 : 0.

В спектрах сополимеров ММА + СТ в ароматических растворителях соотношение интенсивностей пиков сигнала OCH_3 -группы зависит не только от конфигурации двух ближайших соседей данного звена ММА, но и от конфигурации более удаленных звеньев, так что имеется возможность определить порядок мономеров на участке из пяти звеньев³⁴⁵.

Кларк²⁴⁰ изучил влияние стереохимической структуры на спектры ЯМР модельных соединений — димеров акрилонитрила. Наиболее чувствительным к конфигурации оказался сигнал метиленовых протонов; в мезо (изотактическом) димере получается септет, а в рацемическом (синдиотактическом) — квадруплет.

В работах^{412, 746} изучены спектры ЯМР высокого разрешения растворов полистирола (рис. 86). Отнесение линий сделано с помощью спектра дейтерированного препарата⁷⁴⁶. В спектре имеются пики, соответствующие (начиная от слабых магнитных полей) *мета*- и *пара*-протонам (1) фенильной группы, *орто*-протонам (2) фенильной группы, метиновым (3) и метиленовым (4) протонам цепи.

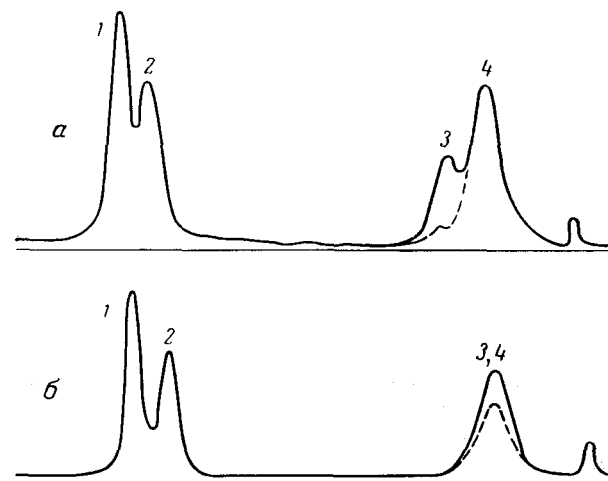


Рис. 86.

Спектры ЯМР 10%-ных растворов полистирола (сплошная линия) и поли- α -дейторостирола (пунктирная линия) в сероуглероде:

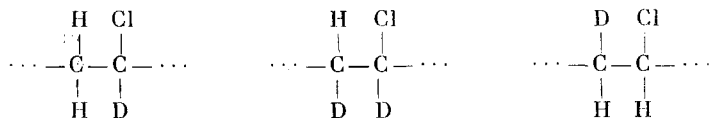
а — изотактический; *б* — атактический полимер. (Отнесение пиков см. в тексте.)

Положение пиков зависит от стереорегулярности полимера и от природы растворителя. В спектрах изотактического полистирола, снятых в растворах в тионилхлориде или сероуглероде, сигналы (3) и (4) хорошо разрешены, а у технического атактического полимера, а также у полистирола, полученного с алкиллитиевым или алкилнатриевым катализатором, пики (3) и (4) сливаются и имеется лишь одна линия протонов цепи.

В спектре ЯМР растворов поли-β-дейтеростирола, снятом при температуре 100 °С, можно различить три пика α-протонов, соответствующие изотактическим, гетеротактическим и синдиотактическим последовательностям в цепи полимера²¹⁴. Во всех изученных образцах, кроме приготовленных с катализатором Циглера, преобладали синдиотактические последовательности.

Как показал Браунштейн с сотрудниками²¹⁵, в спектре ЯМР поли-α-метилстирола чувствительным к стереохимической конфигурации является сигнал α-метильной группы. Эта группа находится между двумя фенильными ядрами, и ее диамагнитное экранирование зависит от структуры полимера. В спектре 20%-ного хлороформного раствора поли-α-метилстирола, снятом при температуре 80 °С и частоте 56,4 Мгц, протоны α-метильной группы дают триплет с линиями при 7,7; 20,0 и 46,2 гц относительно тетраметилсилана. Отношение площадей компонент триплета пропорционально доле синдиотактических, гетеротактических и изотактических звеньев. Такая расшифровка пиков в триплете α-метильной группы оспаривалась в работе⁵⁹⁴, но была подтверждена Брауном²¹².

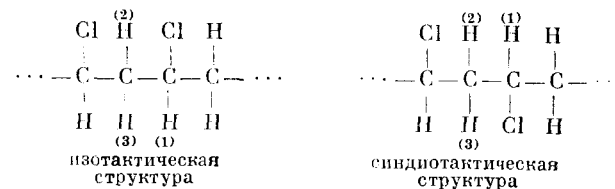
Спектр растворов поливинилхлорида весьма сложен, форма его сильно зависит от частоты измерения, от растворителя и от температуры, и данные разных исследователей не совсем совпадают^{197, 199, 233, 269, 270, 271, 330, 597, 691, 744}. Для интерпретации спектров поливинилхлорида использовались различные приемы: сравнение спектра полимера со спектрами модельных соединений (*d*, *l*-2,4-дихлорпентана и *мезо*-2,4-дихлорпентана^{269-271, 597}), снятие спектров дейтерированных полимеров^{199, 744}



снятие спин-спинового взаимодействия между метиновыми

и метиленовыми протонами методом двойного резонанса^{197, 597, 744}.

Убедительными представляются результаты работы⁶⁹¹, в которой спектры сняты при температуре 170 °С и частоте 60 Мгц и проведен теоретический расчет на электронной счетной машине. Автор считает, что метиновые протоны (1) поливинилхлорида дают квинтет — часть А спектра типа АВ₄ (см. стр. 82) за счет взаимодействия с протонами двух соседних СН₂-групп независимо от стереохимической конфигурации:



Метиленовые протоны (2) и (3) в синдиотактическом полимере магнитно эквивалентны и в спектре ЯМР дают триплет — часть А спектра типа А₂В₂ (рис. 87, а). В изотактическом поливинилхлориде протоны СН₂-групп неэквивалентны (один из них ближе к атомам хлора, чем другой) и дают сложный

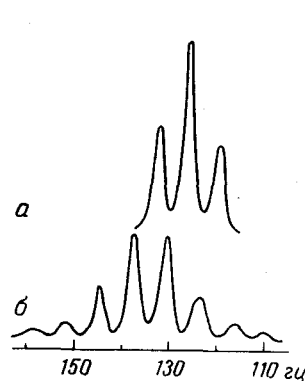


Рис. 87. Теоретически рассчитанные спектры ЯМР метиленовых протонов поливинилхлоридов⁶⁹¹: а — синдиотактический полимер (часть А-спектра типа А₂В₂); б — изотактический полимер (часть АВ-спектра типа АВС₂).

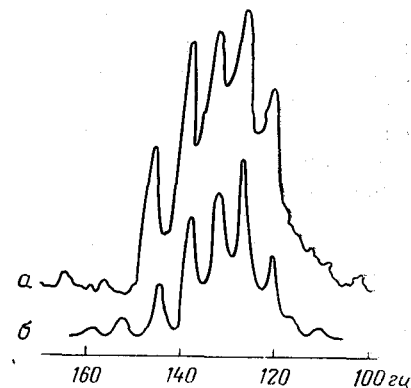
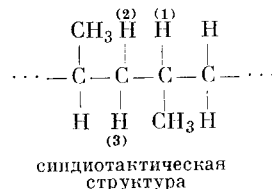
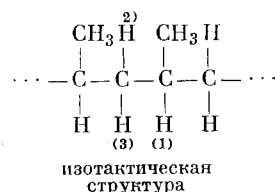


Рис. 88. Спектр ЯМР метиленовых протонов⁶⁹¹: а — экспериментальный для 10%-ного раствора технического поливинилхлорида в о-дихлорбензоле при 170 °С и рабочей частоте 60 Мгц; б — теоретически рассчитанный для структуры, содержащей 55 % изотактических и 45 % синдиотактических связей.

сигнал — часть АВ спектра типа ABC_2 (рис. 87, б). Спектр технического поливинилхлорида марки «Опалон 300» (рис. 88) совпадает с рассчитанным для структуры полимера, содержащего 55% изотактических и 45% синдиотактических связей.

Иошино и Комияма⁷⁴⁴ считают, что для объяснения спектра поливинилхлорида следует учесть влияние конфигурации отдаленных асимметрических атомов углерода. Предлагаемое этими авторами отнесение пиков в спектре основано на различии в конфигурации участков из четырех звеньев — тетрад. По-видимому, требуются еще новые экспериментальные данные.

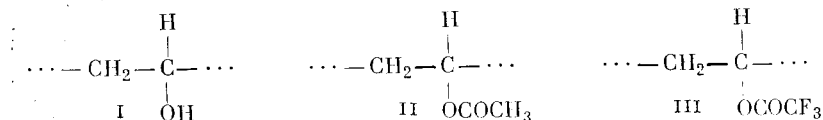
В полипропилене, так же как и в поливинилхлориде, про-



тоны CH_2 -групп $\text{H}_{(2)}$ и $\text{H}_{(3)}$ эквивалентны, если соседнее звено имеет противоположную конфигурацию, и неэквивалентны для изотактической структуры. Однако вследствие влияния α -протонов и метильных протонов спектр сильно усложняется. Для интерпретации спектра и определения локальной стереорегулярности полипропилена использовано сравнение экспериментально полученных спектров с рассчитанными⁵⁹⁸, сравнение со спектрами модельного вещества (2,4-диметилпентана) и дегидропроизводных⁶⁶² и съемка спектров при высокой температуре (до 150 °C) при двух частотах — 60 и 100 МГц⁷²⁵. Удалось установить, что сигнал метиленовых протонов состоит из трех дублетов, отвечающих синдиотактическим, гетеротактическим и изотактическим триадам в цепи полипропилена.

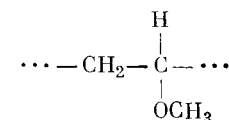
Значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия для спектров изотактического и синдиотактического полипропилена приведены также в работах Като и Нишиока⁴⁰¹ и Оиши и Нукада⁵³⁴.

Данно и Хаякава²⁶¹ и Реми и Филд^{579,580} изучали влияние стереорегулярности на спектр ЯМР растворов поливинилового спирта(I), поливинилацетата(II) и поливинилтрифторацетата(III)



Определение структуры поливинилацетата может быть сделано по сигналу CH_3 -протонов. В растворе поливинилацетата в метиленхлориде при 100 МГц получается трехкомпонентный сигнал: пики при 7,98; 8,00 и 8,02 отвечают синдиотактическим, гетеротактическим и изотактическим звеньям в цепи. Стереорегулярность поливинилового спирта можно определить по форме сигнала CH_2 -групп раствора полимера в тяжелой воде при температуре 70 °C и выше²⁶¹. Сигнал метиновых протонов в поливиниловом спирте и поливинилтрифторацетате расщепляется на три компоненты, отвечающие изо-, гетеро- и синдиотактическим триадам, но лишь после снятия спин-спинового взаимодействия с метильными группами. Изучение стереорегулярности поливинилового спирта проводилось также в работе¹⁶; поливиниловый спирт этерифицировали муравьиной кислотой и определяли структуру по спектрам раствора поливинилформата в тяжелой воде.

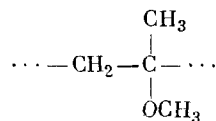
В первой работе по изучению очень сложного спектра ЯМР растворов полиметилвинилового эфира⁴¹¹



авторы не смогли провести отнесение плохо разрешенных пиков. Лишь эмпирическим путем была найдена корреляция между формой линии метиленовой группы эфира и степенью стереорегулярности. Эта корреляция использована при оценке катализаторов полимеризации. В последующих работах^{216,582}, чтобы улучшить разрешение, подбирали растворители (наиболее подходящим оказался нитрометан при высокой температуре и смесь хлорбензола с метиленхлоридом при комнатной) и применяли двойной резонанс. Спектр раствора полиметилвинилового эфира в смеси хлорбензола с метиленхлоридом, снятый при 100 МГц⁵⁸², состоит из трех сигналов: при 6,49; 6,73 и 8,25 τ , соответствующих α -протонам, метоксильным протонам и β -протонам. Сигнал α -протонов представляет собой триплет (после снятия спин-спинового взаимодействия с метиленовыми протонами). Компоненты с 6,43; 6,48 и 6,54 τ отвечают синдиотактическим, гетеротактическим и изотактическим триадам в цепи полимера. Сигнал протонов OCH_3 -групп также расщеплен на три компоненты 6,70; 6,72 и 6,74 τ , соответствующие синдиотактическим, гетеротактическим и изотактическим триадам.

Сигнал метиленовых протонов, после снятия их спин-спинового взаимодействия с α -протонами, представляет собой наложение квартета типа АВ и синглета. Квартет АВ дают изотактические диады, синглет — синдиотактические диады.

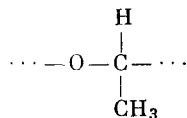
Спектр раствора поли- α -метилвинилметилового эфира



в хлорбензоле, снятый Гудмэном и Ю-Линг Фаном ³²³, оказался неожиданно простым: получилось три отдельных пика: протонов OCH_3 -групп при 6,86 τ , CH_2 -группы при 8,04 τ и α - CH_3 -группы при 8,57 τ . Очевидно, образец был полностью синдиотактичен.

Политрифторхлорэтилен труднорастворим, и для выяснения структуры этого полимера Тирс и Бови ⁶⁹⁰ синтезировали специальные образцы с малым молекулярным весом. Спектр раствора такого образца приведен на рис. 89. По отношению интенсивностей компонент дублетов CF_2 - и CFCl -групп можно определить доли изотактических и синдиотактических связей между звеньями в цепи.

Трудной задачей оказалось определение структуры цепи полиацетальдегида ^{207-209, 321}



Вид спектра этого полимера зависит от типа растворителя. Используя метод двойного резонанса, удалось установить, что сигнал протонов метильной группы представляет собой наложение двух дублетов. Дублет в области слабого поля обусловлен гетеротактическими триадами, в области сильного поля — изотактическими. В цепи аморфного каучукообразного полиацетальдегида, полученного с катионными катализаторами, нет или очень мало синдиотактических триад. Цепь состоит из блоков *lll* и *ddd*. Средняя длина блоков равна трем звеньям, т. е. значительно меньше, чем необходимо для кристаллизации.

Анализ спектров ЯМР высокого разрешения растворов полимеров позволяет также различить *транс*- и *цис*-изомеры.

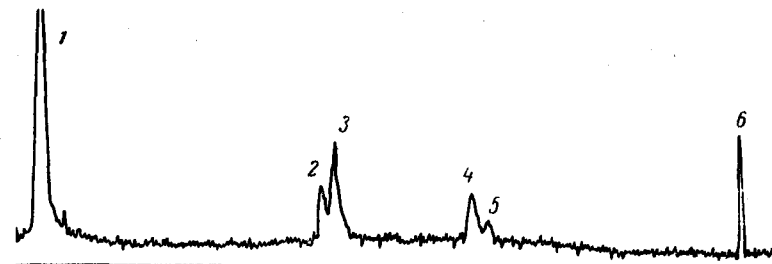


Рис. 89.

Линии фтора в спектре ЯМР 20%-ного раствора политрифторхлорэтилена в 3,3'-бис-(трифторметил)-бифениле при 150 °C и рабочей частоте 40 Мгц ⁶⁹⁰:

1 — растворитель; 2 — CF_2 -группы в изотактических диадах; 3 — CF_2 -группы в синдиотактических диадах; 4 — CFCl -группы в синдиотактических диадах; 5 — CFCl -группы в изотактических диадах; 6 — калибровочная линия; расстояние между линиями 1—6 равно 4000 гц.

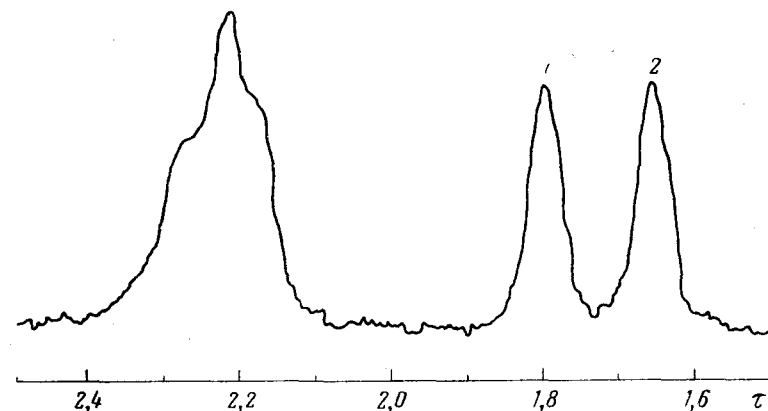


Рис. 90.

Линии протонов спектра ЯМР раствора смеси *цис*- и *транс*-1,4-полиизопрена в бензоле при 25 °C и рабочей частоте 60 Мгц ²²⁹:

1 — *цис*-метильной группы; 2 — *транс*-метильной группы.

В работе Шиена и Валькера ²³¹ показано, что спектры растворов *транс*- и *цис*-изомеров диметилового эфира 1,4-циклогександикарбоновой кислоты различны, а спектры полученных из них реакций с этиленгликолем полиэфиров — идентичны. Сравнение интенсивностей максимумов в спектре полиэфира и диметиловых эфиров показывает, что при проведении реакции перэтерификации идет изомеризация и, независимо от структуры исходного эфира, получается полимер с отношением звеньев с *транс*- и *цис*-конфигурацией, равным 3 : 2.

По спектру раствора 1,4-полиизопрена ^{229,608} (рис. 90) можно определить содержание *цис*- и *транс*-звеньев с ошибкой, меньшей 0,5%. Определение *цис*- и *транс*-формы полибутадиена проведено в работе Ломбарди и Сегре ⁴⁴², а также в рассмотренной выше работе Хан Ю-Чена ²²⁸.

Сравнивая спектры ЯМР алициклических эпоксидных смол со спектрами модельных соединений, удалось доказать, что смолы имеют *транс*-эфирную структуру ¹⁵⁹.

Отмечаются ⁶⁰⁸ преимущества метода ЯМР, сравнительно с определением *цис-транс*-изомеров по ИК-спектрам: точность, быстрота, простота расшифровки спектров ЯМР. Особенно большая точность и чувствительность при определении структуры природных и синтетических полиизопренов достигнута в работе ³¹⁶, в которой спектры снимали при частоте 100 Мгц и для увеличения отношения сигнала к шуму использовали запоминающее электронное устройство «Мнемотрон».

Глава четвертая

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ЯМР

1 ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ НА ФОРМУ, ШИРИНУ И ВТОРОЙ МОМЕНТ ЛИНИЙ СПЕКТРА ЯМР ПОЛИМЕРА В БЛОКЕ	221
2 ВРЕМЕНА ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ПОЛИМЕРАХ	237
3 СРАВНЕНИЕ ДАННЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЯМР И ДРУГИМИ МЕТОДАМИ	248
4 ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР— НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЕЩЕСТВО	252

Значительная часть задач в области физики и химии полимеров, решаемых с применением метода ЯМР, прямо или косвенно связана с влиянием на спектр ЯМР молекулярного движения в полимере. Так, рассмотренное в гл. III влияние степени кристалличности и строения цепи полимера на форму линии ЯМР объясняется в конечном счете молекулярным движением. В этой главе обсуждаются лишь некоторые направления в изучении молекулярного движения в полимерах.

1

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ НА ФОРМУ, ШИРИНУ И ВТОРОЙ МОМЕНТ ЛИНИЙ СПЕКТРА ЯМР ПОЛИМЕРА В БЛОКЕ

Механические и физико-химические свойства полимеров в блоке, находящихся в стеклообразном и, особенно, в высокоэластичном состоянии, в большой мере определяются характером молекулярных движений отдельных групп и сегментов цепей. Метод ЯМР является весьма подходящим для изучения молекулярных движений: именно с помощью этого метода было дано одно из первых прямых доказательств вращения вокруг связей в цепях полимеров³⁵⁹.

Изучению молекулярных движений в полимерах по температурной зависимости формы, ширины и второго момента линии ЯМР посвящена едва ли не большая часть всех работ по ЯМР в полимерах, поэтому нецелесообразно в данной монографии подробно их рассматривать и обобщать все полученные результаты, так как это вышло бы далеко за рамки задачи книги. Детальное обсуждение читатель найдет в обзорах, специально посвященных этому вопросу^{541, 601, 623, 636, 639, 729, 730}. Здесь будут рассмотрены лишь некоторые аспекты проблемы.

Сложная форма линии ЯМР полимеров наблюдается, как правило, только при определенных температурах. Так, форма линии, обусловленная наличием в цепи полимера слабо взаимодействующих групп, проявляется лишь при низких температурах, когда молекулярные движения заторможены. Форма линии, обусловленная наличием в полимере областей с разной подвижностью, проявляется только при высоких температурах (см. гл. III).

Форма простой линии ЯМР также изменяется вследствие влияния молекулярного движения. Например ^a, для полиамида 6, 6

^a Здесь обозначено: $\delta H_{\text{ли}}$ — ширина линии между точками максимального наклона (между экстремумами производной функции); $\delta H_{1/2}$ — ширина линии на половине высоты.

отношение $\delta H_{\text{мн}}/(\Delta H_2^2)^{1/2}$ падает от 3,0 до 2,5 в интервале температур от -253°C до комнатной, а отношение $(\delta H_{1/2})^2/\Delta H_2^2$ уменьшается от 6,9 при 47°C до 5,3 при 61°C и 4,2 при 97°C ³⁹⁴. На рис. 77 (стр. 198) показано изменение коэффициента формы линии $(\Delta H_4^4)^{1/4}/(\Delta H_2^2)^{1/2}$ с температурой для ряда образцов полиэтилена.

Синнот ⁶²³ построил линию ЯМР полиметилметакрилата для жесткой структуры, а также для структуры с вращением одной CH_3 -группы и обеих CH_3 -групп. Для построения он использовал линию ЯМР неподвижной CH_3 -группы из спектра трихлорэтана $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ при -196°C ; линию вращающейся CH_3 -группы из спектра метилхлорформиата ClCOOCH_3 при -196°C ; линию ЯМР CH_2 -группы из спектра нитрила малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ при -196°C . Построенный спектр хорошо согласуется с экспериментальным (рис. 91).

Уменьшение ширины линии ЯМР при нагревании вызывается усреднением локальных магнитных полей (см. гл. I). Для ряда полимеров сужение линий при нагревании (или расширение при охлаждении) происходит ступенчато, причем каждое изменение δH соответствует определенному изменению в характере молекулярного движения в полимерах.

Турн ^{685, 686} измерил ширину линий высокомолекулярного полиизобутилена и полиметилметакрилата. В ширине линии полиизобутилена (рис. 92) обнаружено три области спада: при $\approx -100^\circ\text{C}$, в интервале от -30 до $+10^\circ\text{C}$ и при $30-40^\circ\text{C}$. Сопоставляя данные ЯМР с результатами, полученными другими методами, автор делает вывод, что сужение линии обусловлено переходами в полимере. Первый переход связан с вращением CH_3 -групп вокруг их оси симметрии C_3 , второй — с началом движений главной цепи. Переход при $30-40^\circ\text{C}$ наблюдается лишь для образцов с большим молекулярным весом и, по-видимому, объясняется движениями больших отрезков цепи.

В спектральной линии полиметилметакрилата наблюдаются четыре области сужения (рис. 93), соответствующие им переходы в полимере обнаружены и динамическим механическим методом; переход при 75° , по-видимому, как-то связан с наличием в изучавшемся автором образце 0,2% влаги, остальные изменения ширины спектральной линии вызваны началом движения CH_3 -групп, отдельных звеньев и больших участков цепей.

Переходы, вызывающие изменения ширины линий, большей частью интерпретируются как результат освобождения колебательных или вращательных движений в аморфных и кри-

Рис. 91.

Сравнение формы экспериментальной линии спектра ЯМР полиметилметакрилата при -196°C (сплошная линия) и $+27^\circ\text{C}$ (пунктирная линия) с формой линии, рассчитанной для жесткой структуры (1), для структуры с вращением одной (2) и двух (3) метильных групп ⁶²³.

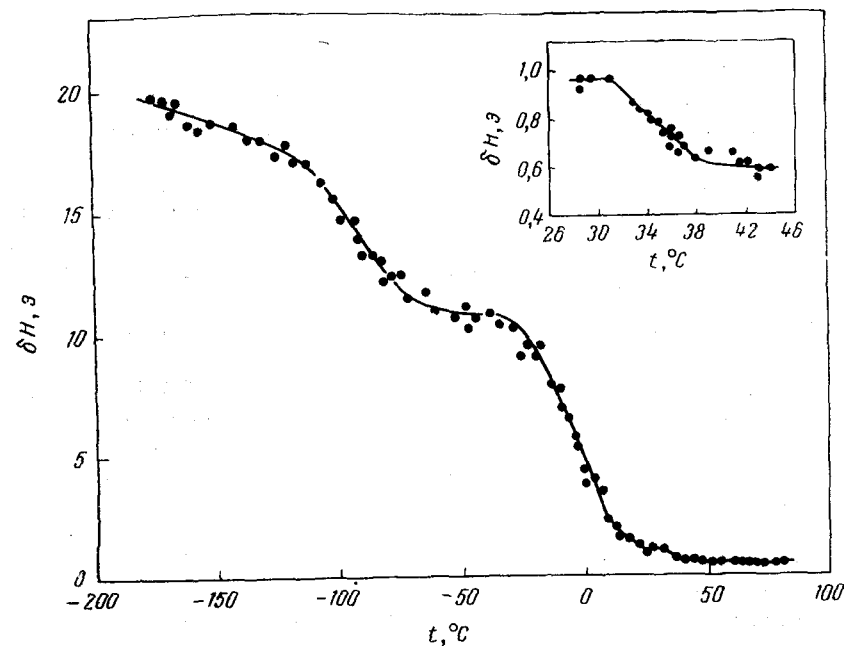
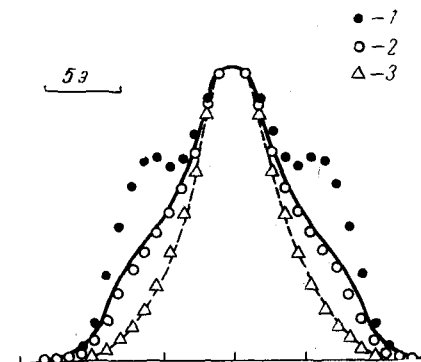


Рис. 92.

Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР полиизобутилена от температуры ⁶⁸⁶.

сталлических областях полимера. Однако если наблюдается уменьшение δH до очень малого значения (например, до 0,019 э при температуре -73°C и выше для полидиметилсилоксана)³⁶⁵, то приходится допустить появление и продольных движений в кристаллитах.

Такой парадоксальный вывод подтверждается и другими методами.

Для некоторых полимеров изменение молекулярного движения не сказывается на ширине линии ЯМР. Например³¹³, для полиэтилена высокой плотности значительное уменьшение ширины линии $\delta H_{\text{мн}}$ происходит лишь в области -73°C (рис. 94). На кривой изменения ΔH_2^2 с температурой обнаруживаются два перехода: при температуре от -73 до -23°C , обусловленный началом кооперативных движений в небольшой части сегментов цепи в аморфных областях полимера, и при температуре около 77°C , связанный с разупорядочиванием и плавлением кристаллических областей. В данном случае второй переход не сказывается на величине $\delta H_{\text{мн}}$, так как максимум на кривой, отвечающей производной функции, определяется в основном величиной узкой компоненты сложной линии ЯМР, а плавление в кристаллических областях сказывается на широкой компоненте. Вообще, для линии сложной формы понятие «ширины линии» становится не совсем определенным. Для линии, сложная форма которой обусловлена, например, резонансом метильной группы, деление линии на широкую и узкую компоненты условно. Приводимые для таких полимеров, как полиметилметакрилат, графики зависимости $\delta H = f(t)$ в области низких температур с двумя кривыми (для широкой и узкой компонент) следует понимать лишь как описание изменения формы линии.

Изучение зависимости формы линии ЯМР от температуры позволяет судить о характере межмолекулярных сил, которые определяют молекулярную подвижность в полимере. Роль межмолекулярных сил наглядно проявляется, например, в изменении формы кривых $\delta H = f(t)$ с увеличением числа CH_2 -групп между амидными группами в ряду полиамидов^{628, 631} (рис. 95). В полиэтилене сужение линии ЯМР наблюдается при -73°C , а в полиамидах при температуре от 52 до 102°C , так как замена CH_2 -группы на амидную группу приводит к появлению водородных связей между цепями. Чем меньше длина парафиновых сегментов между амидными группами, тем чаще в цепи водородные связи, тем меньше подвижность и выше температура сужения линии ЯМР.

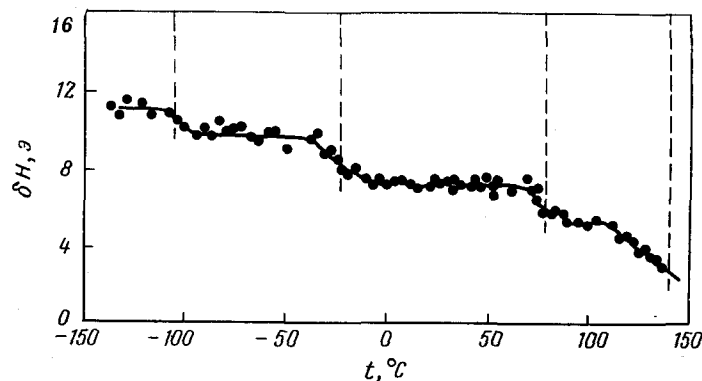


Рис. 93.
Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР полиметилметакрилата, содержащего 0,2% воды, от температуры⁶⁸⁶.

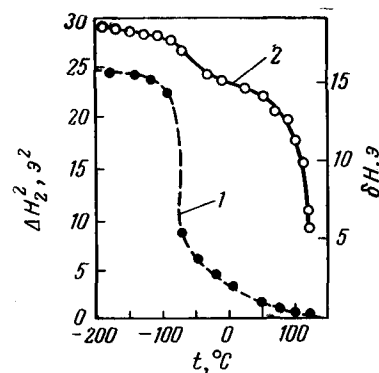


Рис. 94.
Зависимость ширины линии (δH , кривая 1) и второго момента линии (ΔH_2^2 , кривая 2) спектра ЯМР полиэтилена высокой плотности от температуры³¹³.

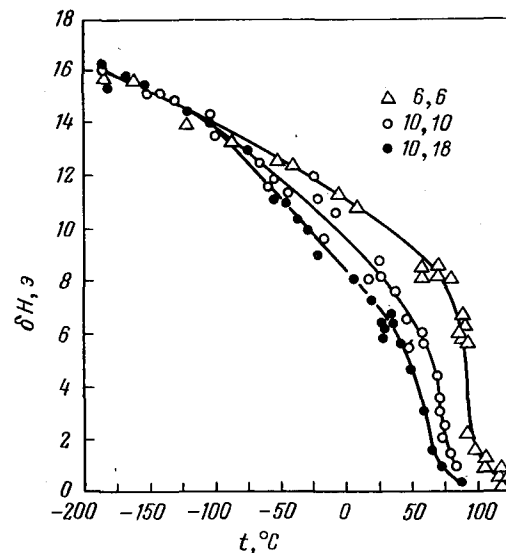


Рис. 95.
Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР полиамидов 6,6, 10,10 и 10,18 от температуры⁶³¹.

Второй момент является наиболее важной характеристикой линии ЯМР в полимере, так как величину второго момента можно рассчитать для жесткой структуры и для структуры с подвижными отдельными молекулярными группами и сравнить экспериментальные результаты с теоретическими. В литературе имеются теоретически рассчитанные значения ΔH_2^2 почти для всех широко применяемых полимеров, сводка приведена в обзоре ¹¹². Там же приведены экспериментально определенные величины второго момента при низких температурах и при комнатной температуре.

Изменение второго момента с температурой позволяет судить о движениях главной цепи и боковых групп полимера (особенно о движении метильных групп). На рис. 96 изображена зависимость $\Delta H_2^2 = f(t)$ для двух образцов поликарбоната ^{79, 120}. Теоретическое значение ΔH_2^2 , рассчитанное для поликарбоната

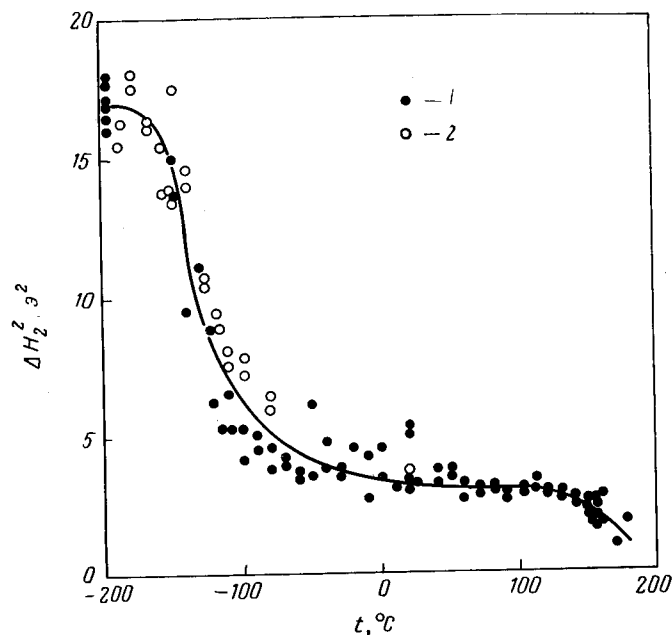


Рис. 96.

Зависимость второго момента линии (ΔH_2^2) спектра ЯМР поликарбоната от температуры ¹²⁰:

1 — поликарбонат марки «дифлон»; 2 — марки «макролон».

известного строения ⁹⁷, равно 20—25 э² (жесткая структура, различная конформация CH_3 -групп). Экспериментальное значение ΔH_2^2 при -196°C равно 16—17 э²; расхождение объясняется, по-видимому, тем, что и при этой температуре еще сохраняется некоторая подвижность метильных групп. Падение ΔH_2^2 с температурой в области от -150 до -80°C обусловлено вращением CH_3 -групп. При температуре 150 — 170°C ΔH_2^2 уменьшается потому, что начинается движение сегментов цепных молекул: полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластичное. Температура стеклования поликарбоната, определенная другими методами ⁹⁷, равна 150°C .

Если линия ЯМР имеет сложную форму, можно рассчитать второй момент отдельно для узкой и для широкой компоненты линии и сравнить эти значения с теоретическими. На рис. 97

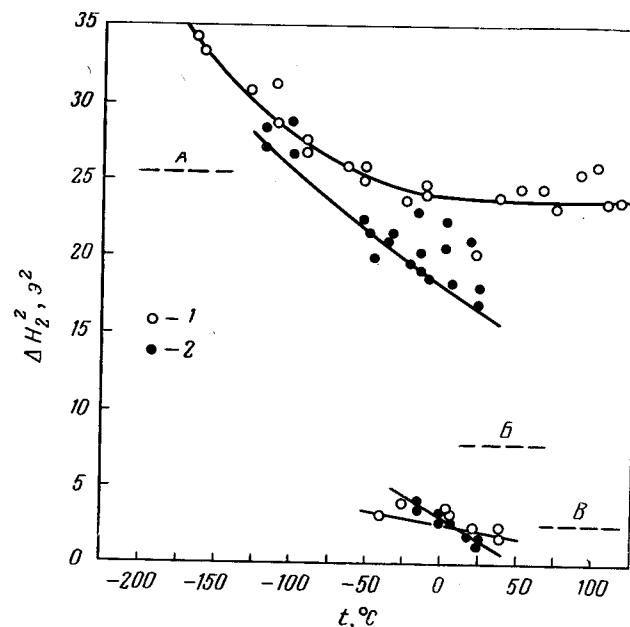


Рис. 97.

Зависимость второго момента линии (ΔH_2^2) спектра ЯМР полиэтилена от температуры ⁴⁷²:

1 — линейный полимер; 2 — полимер с разветвленными цепями; А, Б, В — рассчитанные значения ΔH_2^2 для жесткой структуры и для структур с синхронным и несинхронным вращением соседних CH_2 -групп соответственно.

показаны результаты такого расчета для линейного и разветвленного полиэтилена ⁴⁷².

Если в мономерном звене имеется несколько молекулярных групп, то можно рассчитать величину ΔH_2^2 для жесткой молекулы и для молекулы, в которой вращаются часть или все молекулярные группы. Так, Поулс ⁵⁶⁰ показал, что в интервале от -73 до $+67$ °C экспериментальное значение ΔH_2^2 полиметилметакрилата совпадает с теоретическим, рассчитанным для структуры с вращением одной CH_3 -группы. При более высокой температуре начинают вращаться обе метильные группы. Аналогичные расчеты проделаны Синнотом для полиэтилметакрилата ⁶²³.

В работах Одадзима с сотрудниками ^{528, 531} детально изучено движение метильных групп в ряде полимеров: полиметакриловой кислоте, полиметакрилате натрия, полиметилметакрилате, поли- α -метилстироле, поли-*o*-, -*m*- и -*p*-метилстиролах, полидиметилстиролах. Сравнение экспериментальных значений ΔH_2^2 с рассчитанными для жесткой структуры показало, что метильные группы, присоединенные к бензольным кольцам, свободно вращаются даже при -196 °C, а реориентация α -метильных групп начинается в области от -173 до -23 °C.

Информация о характере молекулярного движения в полимере может быть существенно увеличена, если полимер содержит два вида магнитных ядер (обычно — водород и фтор), и можно сравнивать температурные зависимости δH и ΔH_2^2 для обоих ядер.

В работе Любимова с сотрудниками ⁸⁰ сняты спектры ЯМР протонов и фтора в широком интервале температур для ряда фторсодержащих каучукоподобных полимеров. Кривые $\Delta H_2^2 = f(t)$ для протонов (рис. 98, б) могут быть разбиты на три участка: 1) постоянных значений ΔH_2^2 ; 2) медленного убывания ΔH_2^2 и 3) относительного быстрого убывания ΔH_2^2 . Конец 1-го и начало 2-го участка для всех полимеров лежит около -110 °C, уменьшение ΔH_2^2 на 2-м участке обусловлено реориентацией CH_2 -групп. Температуры переходов от 2-го к 3-му участку соответствуют температурам стеклования, определенным на весах Каргина. На 3-м участке ΔH_2^2 падает вследствие движения сегментов молекулярных цепей. Видно, что цепи полигексафторпентаметиленадипината более подвижны, чем у остальных полимеров, что объясняется наличием в них сложнэфирных групп ОСО, играющих роль «шарниров». Для фтора (рис. 98, а) характер кривых $\Delta H_2^2 = f(t)$ таков же, как для протонов, но в общем, фторсодержащие группы исследованных

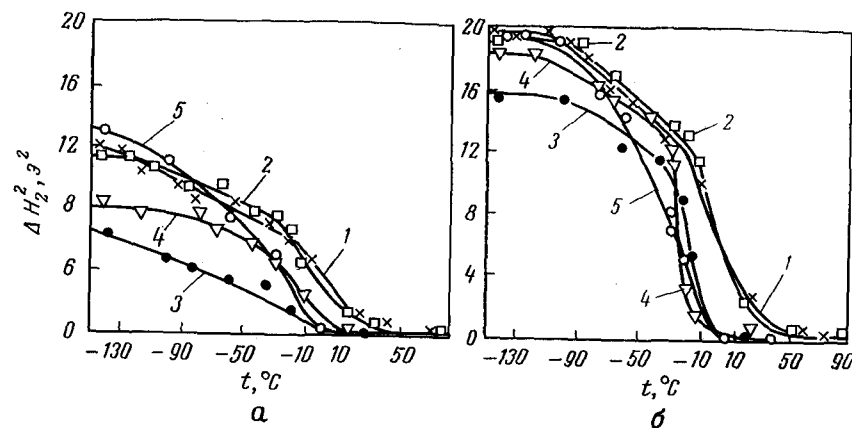


Рис. 98. Зависимость второго момента линии фтора (а) и водорода (б) спектра ЯМР полимеров от температуры ¹⁸:

1 — сополимер винилиденфторида и трифторхлорэтилена; 2 — сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена; 3 — полимер перфторметоксиперфторпропилакрилата; 4 — сополимер винилиденфторида, трифторхлорэтилена и перфторметоксиперфторпропилакрилата; 5 — полимер гексафторпентаметиленадипината.

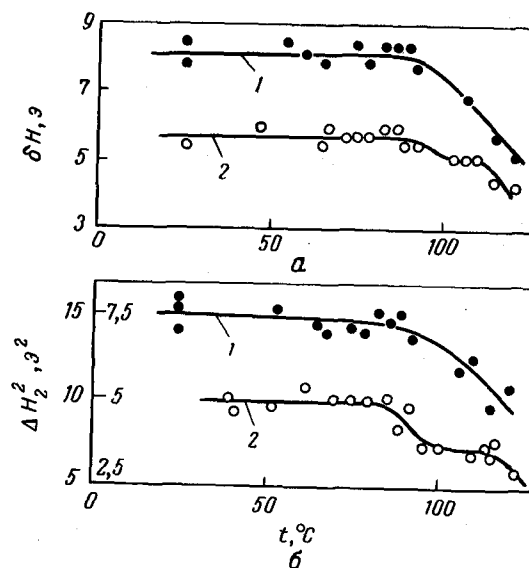


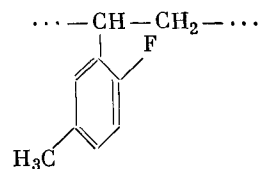
Рис. 99.

Зависимость ширины линии (δH , а) и второго момента линии (ΔH_2^2 , б) спектра ЯМР поли-2-фтор-5-метилстирола от температуры ¹:

1 — для протонов; 2 — для фтора.

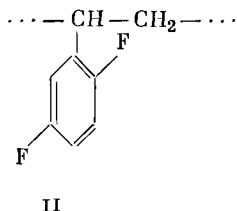
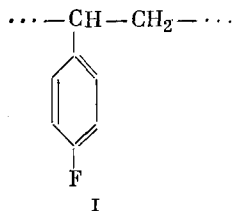
полимеров оказались более подвижными, чем их метиленовые группы.

В работах ^{1, 3, 147} изучены строение и молекулярное движение в поли-2-фтор-5-метилстироле



Теоретически рассчитаны значения второго момента линии ЯМР фтора (ΔH^2_F) и водорода (ΔH^2_H) для двух возможных конформаций цепи (изотактической спиральной и синдиотактической плоской) и двух возможных положений радикала. Лучшее согласие с опытом получено для плоской синдиотактической цепочки и такой ориентации дизамещенной фенильной группы, когда плоскость радикала перпендикулярна плоскости цепи и расстояние между атомом F и атомом H метиновой группы минимально. Обнаружено, что (δH)_H и (ΔH^2)_H в полифторметилстироле монотонно уменьшаются, начиная с 80 °C (рис. 99). Величины (δH)_F и (ΔH^2)_F уменьшаются двумя четко выраженными ступенями. Переход при 115 °C является тривиальным, поскольку полимер при этой температуре размягчается. Для выяснения природы перехода при 85 °C рассчитано влияние колебаний радикалов на (ΔH^2)_F. Показано, что экспериментально найденное уменьшение (ΔH^2)_F может быть вызвано лишь синфазными крутильными колебаниями радикалов достаточно большой амплитуды.

Сделанные в этих работах выводы подтверждены последующим изучением спектров ЯМР полипарафторстирола (I) ³²² и поли-2,5-дифторстирола (II) ³⁵:

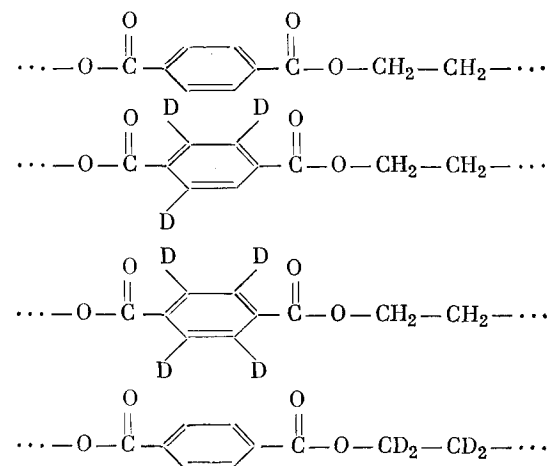


На кривых зависимости δH и ΔH^2 фтора и водорода от температуры для парафторстирола есть лишь один переход при

125 °C, отвечающий размягчению. Стерические условия для движения радикалов в полипарафторстироле, очевидно, более благоприятны, чем в полифторметилстироле. Но на спектр ЯМР фтора такие колебания не влияют, так как атомы фтора лежат на оси колебаний. Для поли-2,5-дифторстирола на кривой (ΔH^2)_F = $f(t)$ кроме спада при температуре размягчения (110 °C) есть переход при 72 °C, вызванный крутильными колебаниями радикалов. Магнитное поле у атомов фтора в *орто*- и *мета*-положении к цепи при таких колебаниях усредняется.

При изучении молекулярных движений в полимерах методом ЯМР интерпретация результатов облегчается, если применять изотопное замещение. Наиболее широко используется дейтерирование — замена ¹H на D. Величины гироманнитного отношения изотопов ¹H и D сильно отличаются друг от друга ($\gamma/2\pi$ равно 4257 и 654 гц/э соответственно), так что дейтерий не мешает наблюдению резонанса водорода.

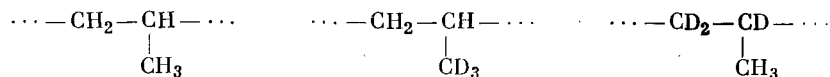
Метод изотопного замещения применялся, в частности, при изучении молекулярного движения в полиэтилентерефталате ^{282, 433, 706}, полипропилене ^{334, 531, 733}, полистироле ⁵²⁸, полиамиде ³¹², поливиниловом спирте ⁷⁴³. Спектр ЯМР полиэтилентерефталата и дейтерированных полиэтилентерефталатов изучен в работах Уорда с сотрудниками ^{282, 433, 706}:



По изменению δH и ΔH^2 можно судить о подвижности CH₂-групп и фенильных колец. Было доказано, например, что отношение интенсивностей широкой и узкой компоненты сиг-

нала не изменяется при замене водорода в CH_2 -группах на дейтерий. Очевидно, это объясняется тем, что при повышении температуры приобретает подвижность равная доля бензольных колец и метиленовых групп.

Аналогичное исследование для полипропилена и его дейтеропроизводных:



проведено Вудвордом с сотрудниками^{531, 733} и Гупта³³⁴. Как видно из рис. 100, величина ΔH_2^2 падает в области низких температур, что обусловлено реориентацией CH_3 -групп полипропилена. После дейтерирования величина ΔH_2^2 уменьшается в интервале от -196 до -73°C лишь незначительно.

Изучение движения отдельных молекулярных групп значительно облегчается в том случае, если подвижность цепей полимера в блоке настолько велика, что сигнал ЯМР имеет сложную форму за счет проявления химического сдвига, как, например, во фторкаучуках (см. гл. III, стр. 153)¹¹.

Некоторые сведения о молекулярном движении в полимерах могут дать измерения температурной зависимости ширины линий ЯМР при разном давлении. Нолле и Биллингс⁵¹⁸ показали (рис. 101), что увеличение давления от 1 до 1000 атм приводит к возрастанию ширины линий, что свидетельствует об уменьшении интенсивности молекулярного движения. Авторы объясняют наблюдаемый эффект уменьшением свободного объема в полимере.

При изучении молекулярного движения в облученных полимерах результаты, полученные методом ЯМР, удачно дополняют информацию, получаемую методом ЭПР^{44, 678}.

По изменению δH или ΔH_2^2 с температурой можно рассчитать частоту корреляции ν_K и энергию активации молекулярных движений E . Если соблюдаются условия применимости теории ядерной магнитной релаксации Бломбергена — Парселла — Паунда и изменение частоты корреляции с температурой происходит по закону Аррениуса

$$\nu_K = \nu_{K,0} e^{-E/RT} \quad (\text{IV-1})$$

то на графике в координатах $\lg \nu_K = F(1/T)$ получается прямая, по наклону которой можно определить энергию активации

$$E = -2,3R \frac{\Delta(\lg \nu_K)}{\Delta(1/T)} \quad (\text{IV-2})$$

и по точке пересечения с осью ординат — предэкспоненциальный множитель $\nu_{K,0}$.

По зависимости $\Delta H_2^2 = f(t)$ для поликарбоната¹²⁰ (см. стр. 225) построен график (рис. 102). Удовлетворительно соблюдается линейная зависимость $\lg \nu_K = F(1/T)$; энергия активации равна 1,7 ккал/моль.

Если полимер содержит водород и фтор, можно рассчитать ν_K по сужению линий ЯМР обоих типов ядер. Для политрифторэтилена получены энергии активации 2,6 и 3,2 ккал/моль и близкие значения ν_K (рис. 103)⁶³⁴.

Для полиэтилена⁴⁷² график в координатах $\lg \nu_K - 1/T$ состоит из двух отрезков прямых (рис. 104). Для линейного полиэтилена энергии активации молекулярных движений, ответственных за низкотемпературное и высокотемпературное сужение линий, равны 1,5 и 6,1 ккал/моль, для разветвленного — 2,0 и 8,8 ккал/моль.

Уо и Федин¹²⁶ вывели упрощенную формулу для определения потенциального барьера (E) заторможенного вращения в твердых телах. Если зависимость E от угла поворота молекулы (φ) описывается уравнением

$$E = \frac{E_0}{2} (1 - \cos n\varphi) \quad (\text{IV-3})$$

то

$$E_0 = 2,5kT_{\text{суж}} \lg \frac{n}{\delta H_{\text{низк}}} \sqrt{\frac{kT_{\text{суж}}}{2I_{\text{ин}}}} \quad (\text{IV-4})$$

где $T_{\text{суж}}$ — температура сужения линии;

$\delta H_{\text{низк}}$ — ширина линии при низкой температуре;

$I_{\text{ин}}$ — момент инерции молекулы.

Для расчета E_0 по формуле (IV-4) нет необходимости проводить большое число точных измерений ширины линии ЯМР. Достаточно оценить лишь порядок величины момента инерции вращающейся группы. С точностью $\pm 10\%$ можно оценить потенциальный барьер по температуре области сужения линии E_0 (кал/моль) = $37 T_{\text{суж}}$.

Расчеты энергии активации молекулярного движения по данным ЯМР были проделаны для многих полимеров: сводки полученных значений E имеются в работах^{108, 472}.

Сопоставление величин энергии активации молекулярного движения, рассчитанных по сужению линий ЯМР, со значениями, полученными другими методами, показывает, что к расчетам величины E по частоте корреляции следует относиться с осторожностью. Поулс^{561, 563} приводит примеры получения

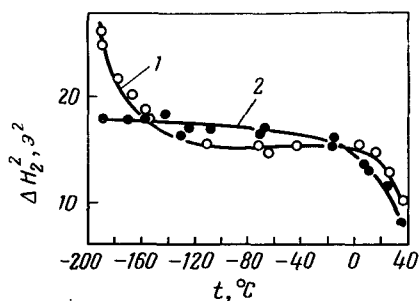


Рис. 100.

Зависимость второго момента линии (ΔH^2) спектра ЯМР полимеров от температуры 733 :

1 — $\cdots\text{—CH}_2\text{—CH—}\cdots$;
2 — $\cdots\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CD}_3}{\text{C}}}\text{—CH—}\cdots$

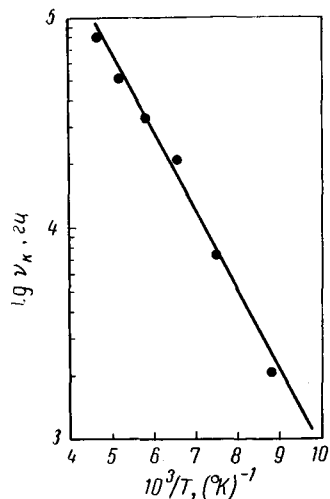


Рис. 102.

Зависимость частоты корреляции (ν_k) от обратной температуры ($1/T$) для поликарбоната 120 .

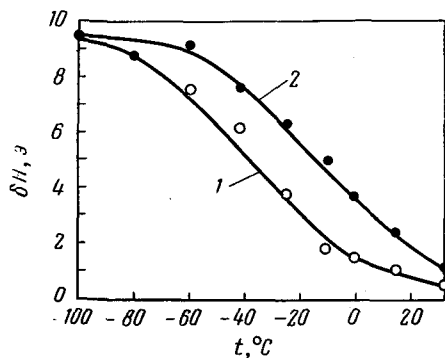


Рис. 101.

Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР полиизобутилена от температуры 518 :

1 — при атмосферном давлении;
2 — при давлении 1060 атм.

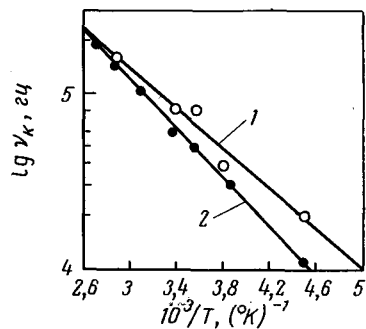


Рис. 103.

Зависимость частоты корреляции (ν_k) от обратной температуры для политрифторэтилена 634 :

1 — для водорода; 2 — для фтора.

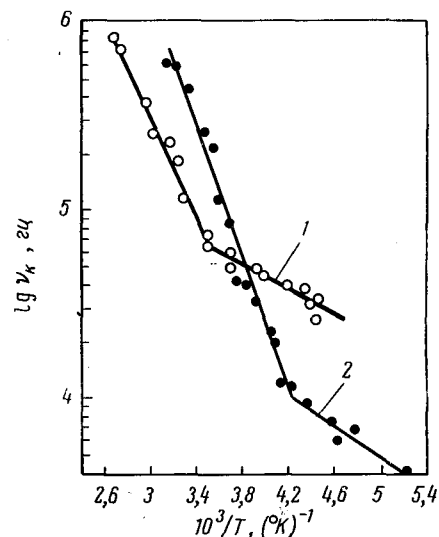


Рис. 104.

Зависимость частоты корреляции (ν_k) от обратной температуры ($1/T$) 472 :

1 — для линейного полиэтилена;
2 — для полиэтилена с разветвленными цепями.

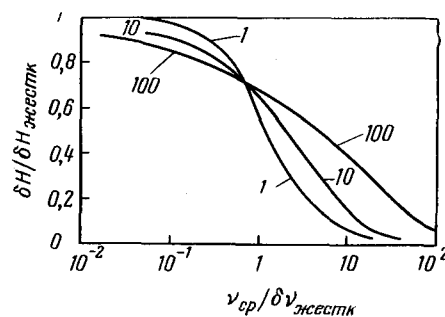


Рис. 105.

Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР от частоты корреляции при разных значениях параметра b (указаны на кривых) 561 .

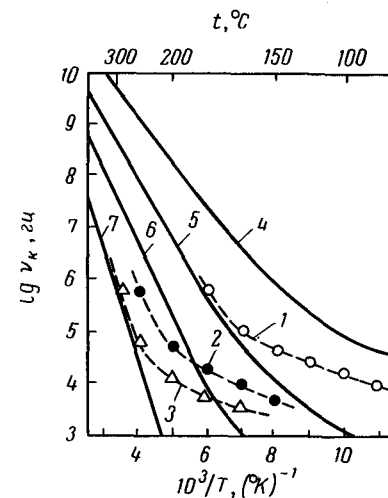


Рис. 106.

Зависимость частоты корреляции (ν_k) от обратной температуры ($1/T$) 631 .

Пунктирные кривые — экспериментальные значения: 1 — для α-метилстирола; 2 — для полиметилметакрилата; 3 — для поли-α-метилстирола. Сплошные кривые — теоретически рассчитанные по частотам туннельных переходов через потенциальный барьер для CH_3 -групп; 4 — при $E = 4.4$ ккал/моль; 5 — при 5.9 ккал/моль; 6 — при 7.4 ккал/моль; 7 — при 9.9 ккал/моль.

заниженного значения E из-за влияния широкого распределения частот корреляции молекулярного движения в полимере.

В ряде случаев молекулярное движение в полимере нельзя описать с помощью одного значения частоты корреляции, а следует допустить наличие спектра частот корреляции. Такой спектр можно характеризовать распределением частот корреляции $I(\nu_k)$. Поулс^{452, 561, 563} рассматривает случай прямоугольного логарифмического распределения:

$$I(\ln \nu_k) = \frac{1}{2 \ln b} \quad \text{при} \quad \frac{\nu_{\text{ср}}}{b} < \nu_k < b\nu_{\text{ср}}$$

$$I(\ln \nu_k) = 0 \quad \text{при} \quad \nu_k < \frac{\nu}{b} \quad \text{и} \quad \nu_k > b\nu_{\text{ср}} \quad (\text{IV-5})$$

Величина $\nu_{\text{ср}}$ характеризует среднее значение частоты корреляции, а величина b — ширину распределения частот корреляции. Если $b = 1$, то имеется лишь одна частота корреляции, равная $\nu_{\text{ср}}$; при $b = 10$ имеются частоты от $1/10 \nu_{\text{ср}}$ до $10 \nu_{\text{ср}}$ и т. д. Изменение ширины линии с частотой $\nu_{\text{ср}}$ для b , равной 1, 10 и 100, представлено на рис. 105^a. Видно, что одному и тому же изменению ширины линии при $b = 10$ и $b = 100$ соответствует большее изменение $\nu_{\text{ср}}$, чем при $b = 1$. Если же не принимать во внимание наличие распределения частот корреляции, то получатся значения $E_{\text{каж}}$, меньшие, чем истинные. В работе Коннора рассмотрены случаи прямоугольного, гауссова и более сложных асимметричных функций распределения²⁵⁰ частот корреляции как по данным ЯМР, так и по результатам диэлектрических измерений.

Для некоторых полимеров, содержащих метильные группы, экспериментально найденная зависимость частот корреляции от температуры не согласуется с теоретически рассчитанной. На рис. 106 пунктирными кривыми показана зависимость $\lg \nu_k$ от $1/T$ для α -метилстирола (1), полиметилметакрилата (2) и поли- α -метилстирола (3). Сплошные кривые построены на основании квантово-механического расчета по данным о частоте туннельных переходов через потенциальный барьер для CH_3 -группы. Из сопоставления кривых видно, что ни при какой величине E теоретическая кривая не совпадает с экспериментальными. Авторы считают, что, помимо наличия спектра частот корреляции, причиной расхождения может быть также несинусоидальная форма потенциального барьера.

^a На рис. 105 $\delta H_{\text{жестк}}$ и $\delta \nu_{\text{жестк}}$ означают ширину линии для жесткой решетки в единицах напряженности поля (δ) и частоты ($\delta \nu$).

2

ВРЕМЕНА ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ПОЛИМЕРАХ

Детальную информацию о молекулярных движениях в полимере можно получить, измеряя времена релаксации T_1 и T_2 в широком интервале температур. К сожалению, интерпретация получаемых результатов затрудняется тем, что еще нет полной теории ЯМР-релаксации для таких сложных систем, как полимеры. Обычно используют теорию^a релаксации, развитую Бломбергенем, Парселлом и Паундом¹⁷⁹ для простых жидкостей. Схема зависимости T_1 и T_2 от времени корреляции и обратной температуры представлена на рис. 107. Спин-решеточное время релаксации T_1 минимально при таком τ_k , когда частота корреляции (ν_k) близка к резонансной частоте. По форме кривой $\lg T_1 = F(1/T)$ можно рассчитать значения энергии активации E и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса (см. стр. 232) и эффективное значение расстояния r между протонами, диполь-дипольным взаимодействием которых обусловлена релаксация.

Экспериментально найденная температурная зависимость T_1 и T_2 для полимеров во многих случаях отличается от предсказываемой теорией БПП. Так, для натурального каучука³³⁹ получается более острый минимум T_1 , чем по теории (рис. 108). Авторы объясняют это отклонение кооперативным характером молекулярных движений в образце. Для ряда полимеров, напротив, наблюдается более плоский минимум на кривой $\lg T_1 = F(1/T)$, чем по теории БПП. Расхождение может объясняться наличием широкого спектра частот корреляции. На рис. 109 показаны кривые $\lg T_1 = F(1/T)$, рассчитанные Поулсом⁵⁶¹ для рассмотренного выше (см. стр. 236) прямоугольного логарифмического распределения частот корреляции с шириной b ; видно, что с увеличением b минимум T_1 притупляется. Особенно значительные расхождения эксперимента

^a В литературе по ЯМР часто пользуются сокращением: «теория БПП».

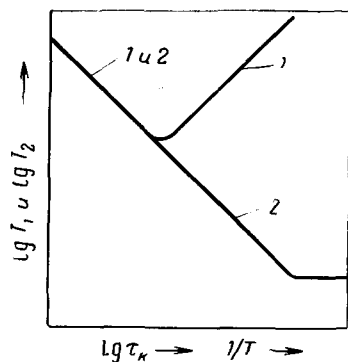


Рис. 107. Зависимость времен спин-решеточной (T_1 , кривая 1) и спин-спиновой (T_2 , кривая 2) релаксации от времени корреляции (τ_κ) и обратной температуры ($1/T$) по теории Бломбергена—Парселла—Паунда ¹⁷⁹.

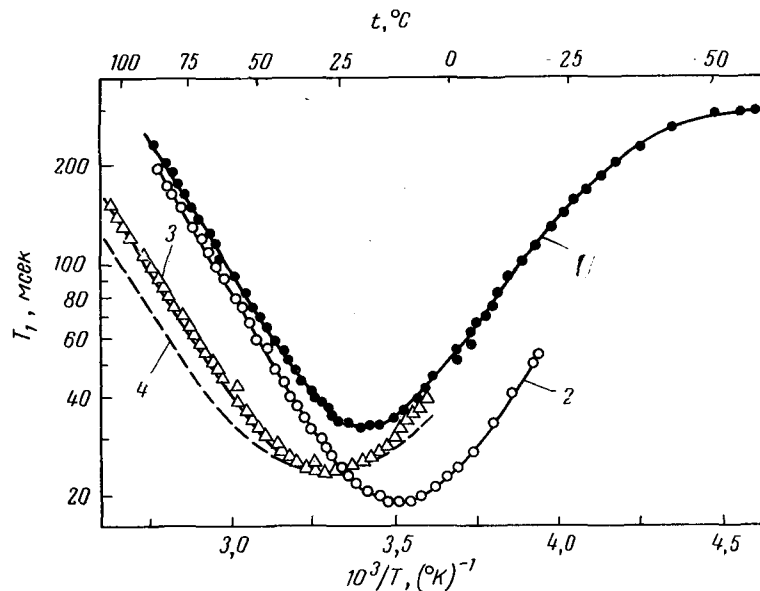


Рис. 108.

Зависимость времени спин-решеточной релаксации (T_1) от обратной температуры ($1/T$) ³³⁹:

1, 2 — натуральный каучук, при рабочих частотах 28 и 20 Мгц; 3 — вулканизированный каучук, при 20 Мгц; 4 — теоретическая кривая для вулканизированного каучука.

и теории найдены для величины отношения T_1/T_2 в точке минимума T_1 : теория предсказывает, что отношение T_1/T_2 должно приблизительно равняться 2, а опыт дает для полиизобутилена ⁵⁷¹ — 73, для полиэтилена ³⁴⁹ — 340, а для полидиметилсилоксана ⁵⁶⁵ — даже 1300. По-видимому, в этих случаях действуют одновременно два механизма релаксации, например быстрый и медленный, которые можно характеризовать двумя временами корреляции τ_1 и τ_2 . Так, внутримолекулярное и межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие могут давать флуктуации локального магнитного поля разной частоты и напряженности. В первом приближении можно принять, что механизмы релаксации аддитивны:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{11}} + \frac{1}{T_{12}} \quad (\text{IV-6})$$

и

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{21}} + \frac{1}{T_{22}}$$

Схема температурной зависимости T_1 и T_2 для этого случая приведена на рис. 110 ⁴⁶⁹. Для всей системы имеется значительная область температур, в которой T_1 определяется быстрым процессом, а T_2 определяется медленным процессом. В результате в минимуме T_1 получается $T_1 \gg T_2$.

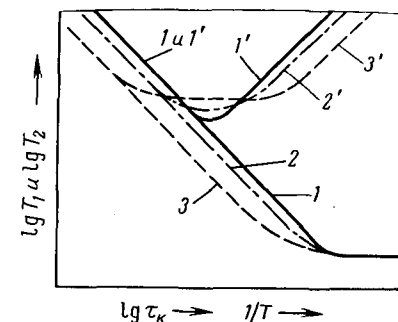


Рис. 109.

Зависимость времен спин-решеточной (T_1 , кривые 1', 2', 3') и спин-спиновой (T_2 , кривые 1, 2, 3) релаксации от времени корреляции (τ_κ) и обратной температуры ($1/T$) при различной ширине распределения частот корреляции (σ) ⁵⁶¹: 1, 1' — $\sigma = 1$; 2, 2' — $\sigma = 10$; 3, 3' — $\sigma = 100$ (см. стр. 236).

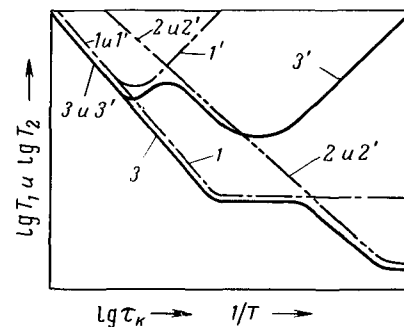


Рис. 110.

Зависимость времен спин-решеточной (T_1 , кривые 1', 2', 3') и спин-спиновой (T_2 , кривые 1, 2, 3) релаксации от времени корреляции (τ_κ) и обратной температуры ($1/T$) в системе с двумя механизмами релаксации ⁴⁶⁹:

1, 1' — медленный процесс; 2, 2' — быстрый процесс; 3, 3' — суммарная кривая для системы.

Теория времен релаксации для жидкофазных полимеров развита в работах Одадзима⁵²⁰ и Хазановича¹³⁴. Одадзима вычислял времена релаксации в растворах полимеров на основании модели сегментного движения, которая не учитывает связь сегментов. В теории Хазановича использована модель Каргина — Слонимского⁵⁶. В этой модели цепь разбита на сегменты, соединяющие «бусинки», к которым только и приложены силы трения, причем предполагается, что для длин сегментов справедливо гауссово распределение. Кроме того, допускается собственное вращение отдельных групп. Учитывается лишь магнитное диполь-дипольное взаимодействие внутри групп, в которых расстояния между магнитными ядрами одинаковы и постоянны (например, в CH_2 - или CH_3 -группах). Для этой модели спектр частот корреляции приближенно описывается функцией

$$I(\nu_k) = \frac{1}{\nu_{k, \text{верхн}}} \left(1 - \sqrt{\frac{\nu_{k, \text{нижн}}}{\nu_k}} \right) \quad (\text{IV-7})$$

где $\nu_{k, \text{верхн}}$ и $\nu_{k, \text{нижн}}$ — верхняя и нижняя границы спектра, причем

$$\nu_{k, \text{нижн}} \ll \omega_0 \ll \nu_{k, \text{верхн}} \quad (\text{IV-8})$$

где ω_0 — частота резонанса.

Условие (IV-8) означает, что температура съемки спектра выше температуры, соответствующей минимуму T_1 (см. рис. 107). При условии

$$\nu_{k, \text{нижн}} > \frac{1}{T_2} \quad (\text{IV-9})$$

которое всегда соблюдается для растворов полимеров, а для расплавов — лишь при достаточно высокой температуре (например, для полиэтилена с молекулярным весом $M < 10^4$ выше 100°C и для $M < 10^5$ выше 200°C) времена релаксации определяются формулами:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma^2 \Delta H_{2, \text{гр}}^2}{\nu_{k, \text{верхн}}} \ln \frac{\nu_{k, \text{верхн}}}{\omega_0} \quad (\text{IV-10})$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{0,7}{T_1} + \frac{1,2}{\nu_{k, \text{верхн}}} \gamma^2 \Delta H_{2, \text{гр}}^2 \ln n \quad (\text{IV-11})$$

где γ — гиромагнитное отношение резонирующего ядра; $\Delta H_{2, \text{гр}}^2$ — вклад группы во второй момент линии при изотропном распределении межъядерных векторов относительно поля; если группа не имеет собственного вращения, берется значение $\Delta H_{2, \text{гр}}^2$ для жесткой решетки, а при быстром вращении — $1/4$ этого значения;

n — число сегментов в цепи.

Параметр $\nu_{k, \text{нижн}}$ представляет собой обратное максимальное время механической или диэлектрической релаксации. Он может быть определен, например, по вязкости η и плотности ρ расплава полимера:

$$\nu_{k, \text{нижн}} = \frac{\pi^2 R T \rho}{6 M \eta} \quad (\text{IV-12})$$

Параметр $\nu_{k, \text{верхн}}$ связан с величиной средней квадратичной длины сегмента

$$\nu_{k, \text{верхн}} = \frac{4kT}{\eta (l^2)^{3/2}} \quad (\text{IV-13})$$

Из теории Хазановича следует:

- 1) для жидких полимеров $T_1 \gg T_2$;
- 2) для разбавленных растворов полимеров T_1 не зависит от M , а T_2 зависит очень мало;
- 3) T_1 и T_2 не зависят от концентрации раствора до тех пор, пока не начнется перепутывание цепей;
- 4) для полимеров в расплаве T_1/T_2 растет с M .

Формулы (IV-10) и (IV-13) позволяют по измеренным значениям времен релаксации рассчитать длину сегмента. Анализ литературных данных показывает, что теория Хазановича согласуется, по крайней мере качественно, с опытом. Средние размеры сегмента полимера в расплаве оказываются одного порядка с размерами мономерного звена, а в растворе — значительно больше.

Независимость T_1 от молекулярного веса для разбавленных растворов полимеров следует также из теории, развитой Ульманом⁶⁹⁶.

Измерение времен релаксации в полимерах можно производить с помощью ЯМР-спектрометров широких линий. Например, определять T_1 методом насыщения и T_2 — по ширине линии (см. гл. II). Но наиболее точные данные по T_1 и T_2 для полимеров и в блоке и в расплавах получены методом спинового эхо. Времена релаксации измерены для ряда полимеров в широком интервале температур.

Детально изучена ЯМР релаксация для полиакрилатов и полиметакрилатов^{404, 406, 568, 572}. На кривых в координатах $\lg T_1 - F(1/T)$ для акрильных полимеров (полиметилакрилата, полиэтилакрилата и полибутилакрилата) имеются два минимума: при 50–70 °С, — отвечающий движению сегментов цепи полимера, и в области низких температур (от –125 до –200 °С), — обусловленный внутренним вращением алкильных эфирных групп. У метакрильных полимеров (полиметилметакрилата, полиэтилметакрилата, полибутилметакрилата) наблюдаются три минимума: при температуре 200–250 °С, — связанный с движением сегментов; вблизи 0 °С, — отвечающий совместному движению боковых метильных групп и эфирных групп; при –150 °С и ниже, — обусловленный только движением эфирных алкильных групп. На рис. 111 приведена в качестве примера зависимость $\lg T_1 = F(1/T)$ для полиэтилметакрилата и на рис. 112 — зависимость $\lg \tau_k = F(1/T)$ для вращения этоксильных групп.

У аморфного полиацетальдегида минимум T_1 наблюдается при –100 °С, обусловленный вращением метильных групп, и при 44 °С, связанный с движениями главной цепи²⁴⁹.

Для частично кристаллических полимеров, например полиэтилена⁴⁰⁵, на кривой $\lg T_1 = F(1/T)$ наблюдается два минимума, отвечающих движению в кристаллических и аморфных областях. Мак-Колл и Дуглас⁴⁶⁶, измерившие T_1 и T_2 для ряда образцов полиэтилена, различающихся по степени разветвленности цепи и кристалличности, считают, что низкотемпературный минимум T_1 связан с вращением CH_3 -групп, а высокотемпературный — с жидкостно-подобными движениями в аморфных областях (см. также^{367, 695}). По температурной зависимости T_1 и по форме сигнала свободной прецессии ядерных спинов после девяностоградусного импульса удалось^{341, 342} детально выяснить картину молекулярного движения в линейном полиэтилене. В твердом полимере в интервале температур от –120 до +50 °С ЯМР-релаксация связана со статистическими колебаниями C_2H_4 -групп на угол $\pm 10^\circ$; в расплаве молекулярное движение можно наглядно представить как сочетание «вихревых вращений» и «змееподобных» движений молекулярных цепей.

Для расплава полиэтилена при температуре 150 °С величина поперечного времени релаксации зависит от молекулярного веса (рис. 113). Авторы⁴⁶⁹ считают, что измерение T_2 методом спинного эхо дает возможность удобно и быстро определять молекулярный вес полиэтилена. Более того, форма

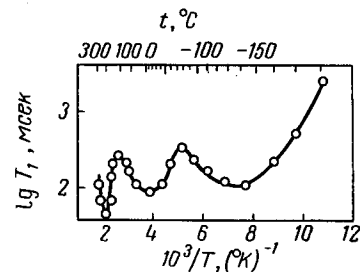


Рис. 111.

Зависимость времени спин-решеточной релаксации (T_1) от обратной температуры ($1/T$) для полиэтилметакрилата⁴⁴⁰.

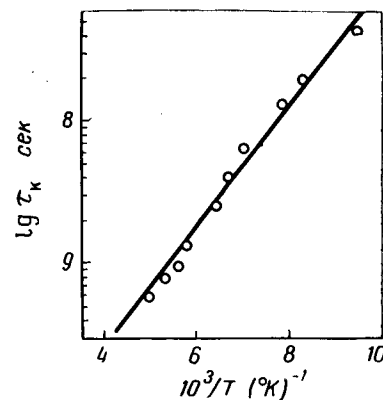


Рис. 112.

Зависимость времени корреляции (τ_k) молекулярного движения COOC_2H_5 -групп в полиэтилметакрилате от обратной температуры ($1/T$)⁴⁰⁴.

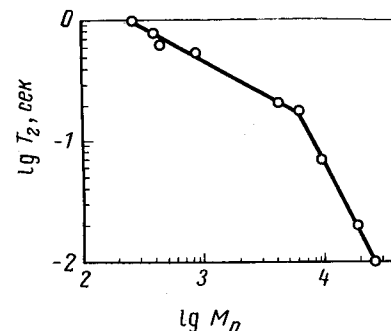


Рис. 113.

Зависимость времени спин-спиновой релаксации (T_2) от среднего численного молекулярного веса (M_n) для n -парафинов и полиэтилена при 150 °С⁴⁶⁹.

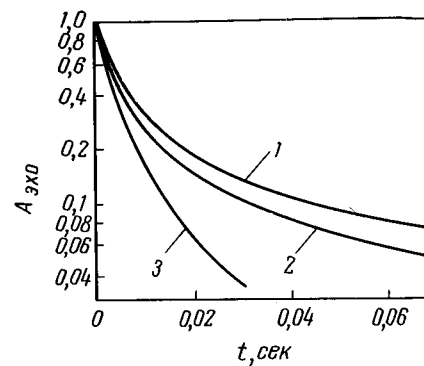
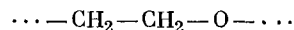


Рис. 114.

Зависимость амплитуды спинного эхо ($A_{\text{эхо}}$, в относительных единицах) от времени между первым импульсом и появлением спинного эхо для расплава трех образцов полиэтилена при 150 °С⁴⁶⁹:

1 — образец с широким молекулярно-весовым распределением; 2 — со средним; 3 — с узким.

кривой зависимости амплитуды спинового эхо от времени между девяностоградусным импульсом и появлением сигнала эхо зависит от молекулярно-вещного распределения (рис. 114), так что можно оценивать и ширину молекулярно-вещного распределения. Зависимость времен релаксации от длины цепи (молекулярного веса) исследовалась также ^{149, 236} для ряда полиэтиленгликолей



Было бы желательно изучить этот вопрос детальнее.

Для полипропилена ^{354, 407, 573} на кривой $\lg T_1 = F(1/T)$ имеется два минимума T_1 : при низких температурах (от -120 до -145°C), — связанный с вращением CH_3 -группы, и при высоких температурах (от $75-80$ до 100°C), — обусловленный движением сегментов главной цепи в аморфных областях полимера (см. стр. 203). Это было доказано путем сравнения спектров ЯМР полипропилена обычного ⁵⁷³ и дейтерированного по метильной группе. Вследствие меньшего магнитного момента ядер D вращение CD_3 -группы должно слабее влиять на релаксацию остальных протонов молекулы, чем вращение CH_3 -группы, а следовательно, для дейтерированного полипропилена низкотемпературный минимум T_1 должен уменьшаться, что и наблюдается в эксперименте. Метод дейтерирования использован также при интерпретации данных по температурной зависимости T_1 и T_2 для полиэтилентерефталата. Установлено, что в интервале температур от -73 до $+127^\circ\text{C}$ происходит заторможенное вращение CH_2 -групп вокруг связи $\text{C} - \text{C}$, энергия активации вращения приблизительно равна 2 ккал/моль ⁷⁰⁴. В полиамидах ⁴⁶³ два перехода, обнаруженные по температурной зависимости T_1 и T_2 , обусловлены реориентацией вокруг осей макромолекул и началом жидкостно-подобных движений в некристаллических областях.

ЯМР-релаксация для полиизобутилена изучалась в работах ^{518, 571} и для низкомолекулярных образцов в ⁶⁷⁵. Обнаружен минимум T_1 при 50°C и два значения T_2 при температуре выше 170°C . Результаты могут быть объяснены, если допустить, что в полимере имеются два типа молекулярных движений, различающихся по частоте в 10^3 раз. Для каждого из этих движений существует свое распределение времен корреляции. По-видимому, два процесса релаксации обусловлены движениями участков цепей разного размера. Обнаружено расхождение между величинами энергии активации молеку-

лярного движения в расплаве полиизобутилена, рассчитанными по данным ЯМР и по вязкости расплава ⁵¹⁸. Авторы объясняют это тем, что на ширину линии ЯМР влияет движение отдельных метильных групп, а на вязкости сказывается кооперативное движение большого числа сегментов. Спин-решеточное время релаксации у полиизобутилена растет с повышением давления и с увеличением частоты, при которой наблюдается ЯМР, но изменение T_1 с частотой не подчиняется уравнениям теории релаксации БПП, что также указывает на наличие распределения времен корреляции.

Температурная зависимость времен релаксации изучалась также для полиэтиленгликолей ¹⁵⁵, для полимеров окиси пропилен ⁷¹³ и полиоксиметилена ⁶⁹⁵.

Выше уже приводилась зависимость $\lg T_1 = F(1/T)$ для натурального каучука и вулканизата ³³⁹ (см. стр. 238). Более

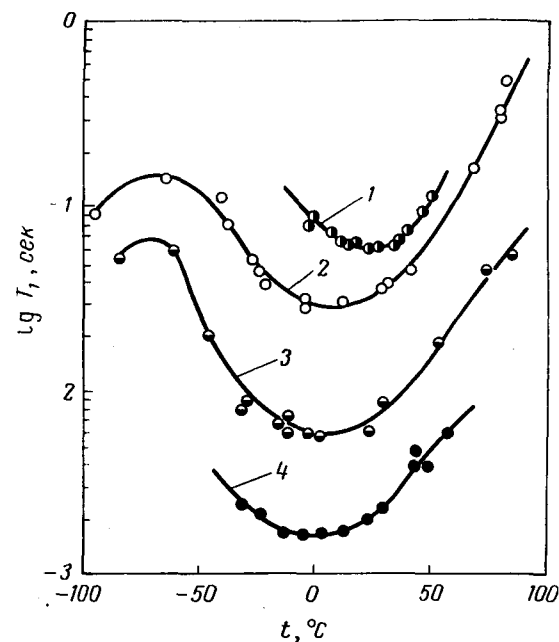


Рис. 115.

Зависимость времени спин-решеточной релаксации (T_1) от температуры для натурального каучука при разных рабочих частотах ⁶⁴⁰:

1 — 60 Мгц; 2 — 30 Мгц; 3 — 7,5 Мгц; 4 — 2 Мгц.

детальная информация о характере молекулярного движения может быть получена при измерении температурной зависимости T_1 в широком интервале рабочих частот. К сожалению, трудности, связанные с получением достаточно однородного и стабильного магнитного поля большой напряженности и падение чувствительности ЯМР-спектрометра при малых рабочих частотах ограничивают пока частотный интервал измерений. В работах Сливтера и Дэвиса измерения T_1 проведены для полиизобутилена и полибутадиена при 20, 30 и 50 МГц⁶⁴², для полиолефинов⁶⁴¹ при частотах от 10 до 50 МГц и для каучука⁶⁴⁰ при частотах от 2 до 60 МГц (рис. 115).

С ростом частоты минимум T_1 сдвигается в сторону более высоких температур.

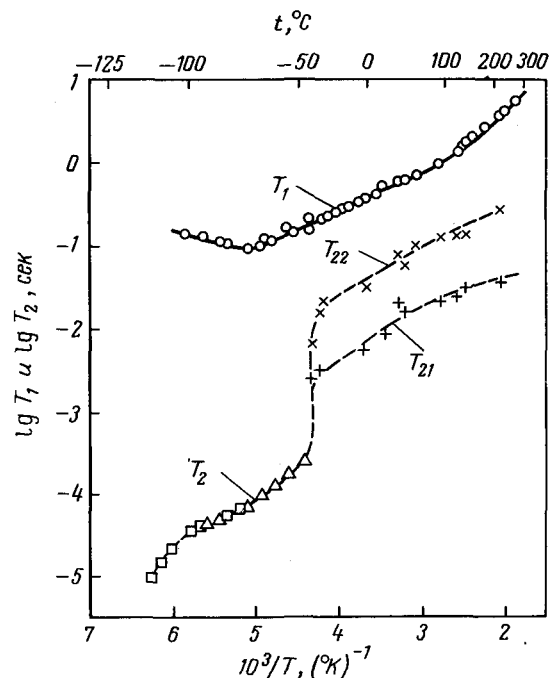


Рис. 116.

Зависимость времен релаксации (T_1 и T_2) от обратной температуры ($1/T$) для полидиметилсилоксана ($n \approx 2200$)⁵⁶⁵.

Температурная зависимость вязко-упругих свойств эластомеров хорошо описывается полуэмпирическим уравнением Вильямса — Ландела — Ферри⁷¹⁴. Оказалось, что с помощью этого же уравнения можно удовлетворительно описать экспериментально найденную зависимость температуры минимума T_1 натурального каучука от рабочей частоты.

Данные по энергии активации молекулярного движения в натуральном каучуке подтверждают наличие распределения времен корреляции броуновского движения сегментов полимерных цепей⁵²¹.

Очень сложный характер имеет ЯМР-релаксация в полидиметилсилоксанах^{431, 469, 565} $[-Si(CH_3)_2-O-]_n$.

Для полимеров с $n > 1000$ минимум T_1 на кривой $\lg T_1 = F(1/T)$ лежит при $-77^\circ C$ и перелом — при $+90^\circ C$. Спин-спиновое время релаксации скачкообразно возрастает при $-42^\circ C$; выше этой температуры наблюдаются два значения T_2 , обозначенных T_{21} и T_{22} (рис. 116).

Поулс и Хартленд⁵⁶⁵ предполагают, что один механизм спин-спиновой релаксации связан с взаимодействием внутри метильных групп, а второй — с взаимодействием между цепями. Кусумото и другие⁴³¹ считают, что в полидиметилсилоксанах происходят спиральные движения $Si(CH_3)_2$ -групп, так что могут взаимодействовать протоны соседних звеньев одной и той же цепи.

Метод спинового эхо дает возможность одновременно с величиной времен релаксации определять также и коэффициент самодиффузии D . Пределы применимости метода ($D \gg 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$) позволяют измерить D лишь для расплавов и растворов полимера.

Мак-Колл и др.⁴⁶⁷ измерили D расплавов полиэтилена при $130-200^\circ C$ и рассчитали энергию активации самодиффузии E . Для цепей с числом атомов углерода больше 20—30 величина E уже не зависит от длины цепи. Зависимость D от молекулярного веса дается уравнением

$$D = \text{const} \cdot n^{-5/3}$$

где n — число атомов С в молекуле.

В работе Одаяма⁵²⁰ измерен коэффициент самодиффузии для олигомерных диметилсилоксанов. Значения коэффициента D для воды в геле карбоксиметилцеллюлозы, измеренные методом спинового эхо и изотопным методом, хорошо совпадают между собой³⁵⁰.

3

СРАВНЕНИЕ ДАННЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЯМР И ДРУГИМИ МЕТОДАМИ

Как мы уже отмечали, метод ЯМР должен применяться не изолированно, а вместе с другими физическими и химическими методами. При изучении молекулярного движения в полимерах особенно ценные результаты дает динамический механический метод. Молекулярное движение в полимерах, содержащих полярные группы, можно изучать также при помощи диэлектрических измерений.

Сопоставление данных ЯМР и динамического механического метода проводится уже в первой работе по ЯМР в полимерах¹⁵¹ (1947 г.). Сравнению данных метода ЯМР с результатами механических и диэлектрических измерений посвящен ряд обзоров^{504, 601, 685, 700, 730, 734}, мы ограничимся лишь несколькими характерными примерами.

Во многих случаях переход в полимерах, обнаруживаемый по сужению линии ЯМР, проявляется также и в механических измерениях — в виде острого максимума логарифмического декремента затухания (Δ) и падения динамического модуля сдвига (G). Такой переход наблюдается, например, для поливинилхлорида⁶⁰¹ при 77–87 °С и соответствует температуре стеклования (рис. 117). Второй пологий максимум логарифмического декремента затухания при температуре около –33 °С, по-видимому, отвечает лишь небольшим колебаниям метиленовых групп и не оказывает существенного влияния на ширину линии ЯМР.

Для полиметилметакрилата⁵⁶⁰ сужение линии выше +70 °С обусловленное движением главных цепей, совпадает с максимумом тангенса угла диэлектрических потерь при частоте 10^4 гц (рис. 118).

Мак-Колл и Андерсон⁴⁶³ обнаружили хорошее согласие между экспериментально найденными и предсказанными из

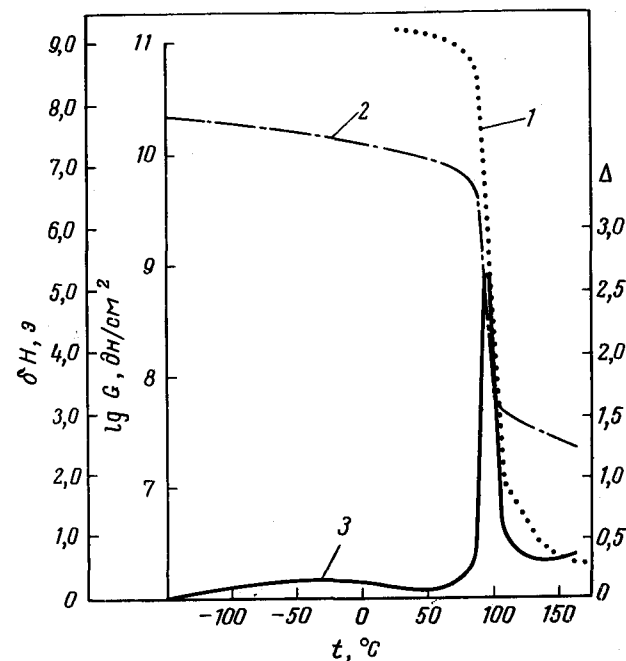


Рис. 117.

Зависимость ширины линии (δH , кривая 1) спектра ЯМР, динамического модуля сдвига (G , кривая 2) и логарифмического декремента затухания (Δ , кривая 3) от температуры для поливинилхлорида⁶⁰¹.

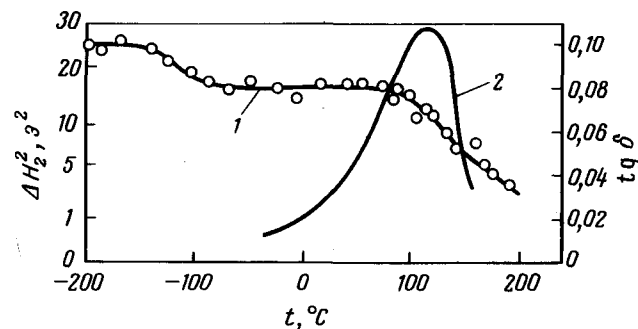


Рис. 118.

Зависимость второго момента линии спектра ЯМР (ΔH^2 , кривая 1) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$, кривая 2) от температуры для полиметилметакрилата⁵⁶⁰.

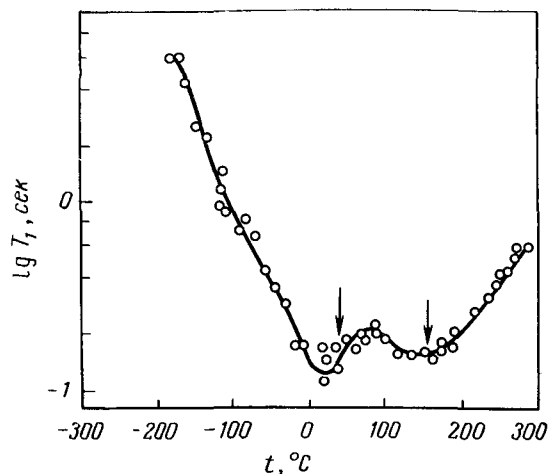


Рис. 119.
Зависимость⁴⁶³ времен спин-решеточной релаксации (T_1) от температуры для полиамида 6,6. (Стрелками показаны значения минимумов T_1 , предсказанные по диэлектрическим измерениям.)

диэлектрических измерений температурами минимумов спин-решеточного времени релаксации (рис. 119).

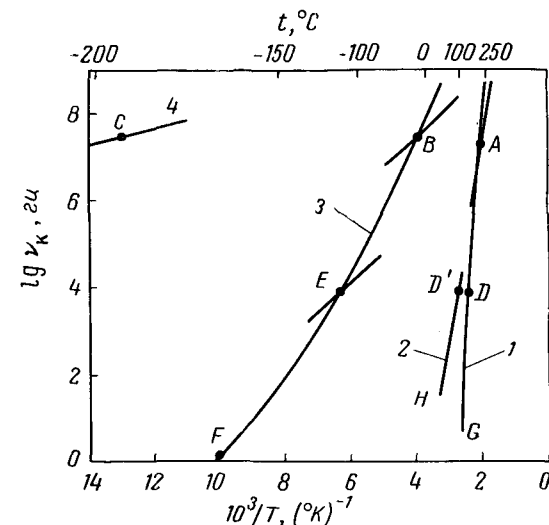
Удовлетворительное согласие между температурами максимума тангенса угла диэлектрических потерь, максимума механических потерь и минимума T_1 наблюдается также и для высокомолекулярных полиоксиэтиленов²⁵⁴.

Зауэр и Вудворд⁶⁰¹ сравнивают результаты метода ЯМР и динамических механических измерений для ряда полимеров как аморфных (полиизобутилена, полиметилметакрилата), так и частично кристаллических (поливинилхлорида, полиэтилена, облученного полиэтилена, полипропилена, полибутена, полиамидов, политетрафторэтилена). Авторы делают вывод, что плавление кристаллитов сильнее проявляется в изменении динамических механических свойств полимера, чем в спектрах ЯМР, так как локальное вращение и реориентация в твердом состоянии обычно сужают линию ЯМР еще до плавления кристаллитов, и при снятии спектра на ЯМР-спектрометре для широких линий дальнейшее сужение уже незаметно.

Динамический механический метод предпочтительнее также при обнаружении вторичных переходов в аморфных областях, связанных с движением сегментов главных цепей, например низкотемпературных переходов в полиаидах. Переход полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние хорошо обнаруживается обоими методами; наблюдается лишь некоторое расхождение в температуре перехода, объяснимое раз-

Рис. 120.
Зависимость частоты корреляции (ν_K) от температуры для полиметилметакрилата по данным ЯМР (A, B, C, D, E), механических (F, G) и диэлектрических (H) измерений⁵⁷²:

1 — движение главных цепей; 2 — боковых цепей; 3 — α -CH₃-групп; 4 — CH₃-групп боковых цепей.



личием в диапазонах используемых частот. Метод ЯМР гораздо более чувствителен, чем динамический механический метод, к вращению боковых цепей, например, CH₃-групп в полиизобутилене, полиметилметакрилате и полипропилене. Таким образом, оба метода удачно дополняют друг друга.

Сравнение данных о молекулярном движении в полимерах, полученных с помощью ЯМР и другими методами, удобно производить с помощью диаграмм зависимости частоты корреляции от обратной температуры. На рис. 120 приведена такая диаграмма для полиметилметакрилата⁵⁷². Точки A, B и C при $\nu_K = 10^7$ гц соответствуют минимумам кривой $\lg T_1 = F(1/T)$. Точки D, D' и E при $\nu_K = 10^4$ гц отвечают температурам сужения линии ЯМР. Точки F и G получены из динамических механических измерений, точка H — из измерений тангенса угла диэлектрических потерь. Линии 1, 2, 3, 4 на рис. 120 показывают, как изменяется с температурой частота корреляции движения главных цепей, боковых цепей, α -CH₃-групп и CH₃-групп боковых цепей полимера. Через точки A, B, C, E проведены короткие отрезки прямых, наклон которых отвечает значениям энергии активации молекулярного движения, рассчитанным по данным ЯМР. Для точек B и E он существенно меньше, чем наклон кривой 3, что объясняется наличием распределения частот корреляции в полимере.

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР— НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЕЩЕСТВО

Набухшие полимеры. Изучая спектр ЯМР набухшего полимера можно проследить, как меняется подвижность цепи по мере того, как окружающие ее макромолекулы заменяются на малые молекулы растворителя. Количество работ в этой области еще невелико, но, по-видимому, применяя растворитель и полимер, содержащие разные ядра (например, фторированные растворители или дейтерированные соединения для органических полимеров), и изучая ЯМР в широкой области температур и соотношений компонентов в системе, можно получить ценные результаты. Одновременно можно получить информацию о характере молекулярного движения растворителя в полимере.

По мере набухания полимера может наблюдаться изменение формы, ширины и второго момента линии ЯМР и изменение времен релаксации.

Как показали Косфельд и Воскеттер⁴²⁰, при набухании полиметилметакрилата в хлорбензоле и других растворителях вместо простой линии ЯМР получается в области температур от -70 до $+10$ °C линия сложной формы, состоящая из двух компонент. Широкая компонента ($\delta H \approx 8$ э) отвечает протонам метиленовых групп, узкая компонента ($\delta H = 1 \div 4$ э) соответствует протонам метильных групп. Разделение линии на компоненты объясняется тем, что в определенном интервале температур пластификатор увеличивает подвижность CH_3 -групп, но сравнительно мало влияет на подвижность CH_2 -групп в главной цепи полимера.

Еще в 1951 г. было обнаружено³⁵⁷, что при набухании в бензоле сополимера бутадиена со стиролом 1 : 1 (хайкара) уменьшается ширина линии ЯМР и снижается температура сужения линии (рис. 121). Авторы считали, что уменьшение ширины линии вызвано увеличением межмолекулярных расстояний при набухании. Сликхтер¹⁰⁸ отмечает, что это объяснение неверно, так как межмолекулярная составляющая ширины

линии значительно меньше, чем внутримолекулярная, и небольшое изменение расстояния между цепями полимера не может вызвать существенного сужения линий. Действие растворителя объясняется тем, что он усиливает движение сегментов цепи полимера.

Поулс^{559,562} изучил спектр ЯМР системы полиизобутилен — бензол и полиизобутилен — четыреххлористый углерод. Оказалось, что существует критическая концентрация растворителя, при которой наблюдается «освобождение» цепей полимера. Эта концентрация соответствует содержанию шести мономерных звеньев полиизобутилена на одну молекулу растворителя. При молекулярном отношении полимера к бензолу, меньшем чем 6 : 1, падение второго момента при нагревании происходит при температуре, на 30 градусов меньшей, чем у чистого полимера (рис. 122).

По температурной зависимости второго момента линии рассчитана энергия активации молекулярного движения; она почти одинакова для чистого и набухшего полимера, в то время как энтропия активации сильно возрастает при набухании — с 6,1 до 22,3 э. е.

Сужение линии ЯМР при набухании отмечают также Одадзима и Нагаи⁵²⁴, изучавшие набухание полистирола в сероуглероде и набухание других полимеров в растворителях, не содержащих водорода.

Интересным объектом для изучения набухания является полимер, набухший в собственном мономере. Одна из таких систем (полистирол — стирол) изучена двумя методами: прослежено изменение ширины линии ЯМР¹⁹¹ и времени спинрешеточной релаксации¹⁸² в зависимости от состава системы и от температуры. Оба метода подтверждают, что подвижность сегментов цепей полимера резко возрастает, когда между цепями внедряются молекулы мономера.

Изменение подвижности низкомолекулярного вещества в полимере изучено Косфельдом^{418,419} по спектрам ЯМР пластифицированного полистирола. Применялись пластификаторы, содержащие водород (дихлорметан и циклогексан) и не содержащие его (четырёххлористый углерод). Линия ЯМР системы полистирол — дихлорметан имеет сложную форму, содержит широкую и узкую компоненты; при повышении температуры ширина узкой компоненты остается постоянной, а широкая компонента сужается (рис. 123). Очевидно, даже в том случае, когда система находится в стеклообразном состоянии, молекулы пластификатора сохраняют большую свободу движений.

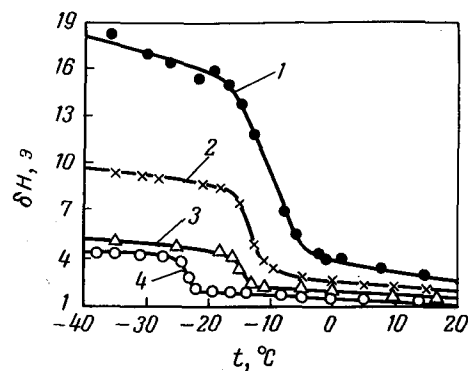


Рис. 121.
Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР сополимера бутадиена со стиролом (хайкара OS-10) от температуры при разной степени набухания в бензоле ³⁵⁷:
1—5%; 2—10%; 3—25%; 4—150%.

Рис. 122.
Зависимость второго момента линии (ΔH_2^2) спектра ЯМР полиизобутилена от температуры ⁵⁶²:
1 — чистый полимер; 2 — набухший в бензоле до отношения 4,88 мономерного звена на молекулу бензола.

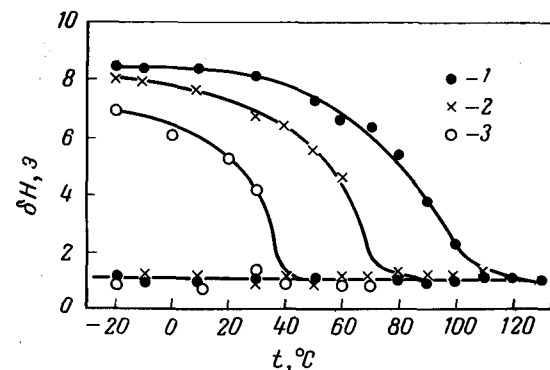
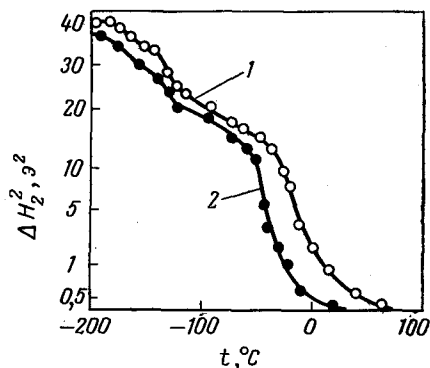


Рис. 123.
Зависимость ширины узкой компоненты линии (а) и широкой компоненты линии (б) спектра ЯМР полистирола от температуры при разной степени набухания полимера в дихлорметане ⁴¹⁸:
1—5,5%; 2—11%; 3—15,7% CH_2Cl_2 .

При охлаждении ниже температуры стеклования интенсивность узкой компоненты уменьшается, следовательно, все большее число молекул пластификатора становятся неподвижными. Для этой же системы авторы провели измерение коэффициента диффузии. Ниже температуры стеклования коэффициент диффузии уменьшается на несколько порядков. Вероятно, при этом движение молекул пластификатора становится преимущественно вращательным, а не поступательным.

Для системы полистирол—четырёххлористый углерод узкая линия не появляется, а наблюдается лишь уменьшение ширины линии при набухании.

При изучении подвижности низкомолекулярного вещества в набухом полимере, например бензола в каучуке ⁷²⁴, ценные результаты получаются при измерении коэффициента самодиффузии D методом спинного эхо. Преимущество метода заключается в том, что для измерения D не нужен градиент концентрации. Отмечается также ⁴⁷⁰, что результаты измерения коэффициента самодиффузии сравнительно легче поддаются интерпретации, так как он зависит лишь от поступательных движений, а времена ЯМР-релаксации зависят также и от вращательных движений в системе.

В спектрах ЯМР системы вода — крахмал наблюдается расширение линии воды от $0,4 \cdot 10^{-6}$ до $1,1 \cdot 10^{-6}$ э при образовании геля ²⁴⁸, что обусловлено возникновением водородных связей между молекулами H_2O и ОН-группами крахмала.

Набухание частично кристаллических полимеров захватывает в основном лишь аморфные области. Так, при набухании полиэтилена в четыреххлористом углероде узкая компонента линии ЯМР делается еще уже, а широкая не изменяется ⁴⁶². Набухание идет только в областях, дающих узкую компоненту сигнала ЯМР. Используя формулы для времени корреляции τ_k из теории БПП и выражение для τ_k из теории Эйринга, авторы показали, что изменение ширины узкой компоненты линии ЯМР с концентрацией C растворителя в полимере должно описываться уравнением

$$\delta H = \delta H_0 e^{-\rho C} \quad (\text{IV-14})$$

где δH_0 — ширина линии исходного полимера;

ρ — коэффициент, не зависящий от C ;

C — концентрация CCl_4 в долях от предельной (при насыщении) концентрации.

Опыт подтверждает линейную зависимость $\lg(\delta H_0/\delta H) = F(C)$ (рис. 124).

Если растворитель не содержит протонов, то отношение интегральных интенсивностей узкой и широкой компонент линии ЯМР частично кристаллического полимера не зависит от степени его набухания. В то же время ширина узкой компоненты линии с увеличением набухания уменьшается, а следовательно, разделение сложной линии становится более четким и определение степени кристалличности облегчается. Этим и воспользовался в своих работах Вудворд с сотрудниками⁷³³. При определении методом ЯМР степени кристалличности полибутена и полиметилпентена он применял в качестве растворителя тетрахлорэтилен. Однако некоторая часть растворителя может все же проникнуть в поверхностный слой кристаллов. Изучая ЯМР в монокристаллах полиэтилена, набухших в тетрахлорэтилене, Фишер и Петерлин²⁹⁰ показали, что при набухании приобретают подвижность звенья, расположенные на боковых поверхностях кристаллов.

Проникание низкомолекулярной жидкости (уксусной кислоты, этанола и др.) в аморфные области полиамида 6,6 вызывает парадоксальный эффект — увеличение ширины и второго момента линии ЯМР при низких температурах³³⁰. Вероятно, происходит разрыв водородных связей между амидными группами и облегчается правильная упаковка цепей.

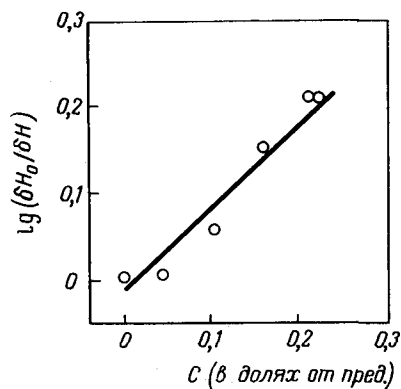


Рис. 124.

Изменение ширины узкой компоненты линии спектра ЯМР линейного полиэтилена при набухании его в четыреххлористом углероде⁴⁶².

Изменение времени релаксации при набухании полимера детально изучено в системе полиизобутилен — четыреххлористый углерод⁵⁵⁹ (см. также⁴⁷⁰). В области критической концентрации (одна молекула CCl_4 на шесть мономерных звеньев полимера) наблюдается быстрое возрастание поперечного времени релаксации T_2 и уменьшение времени корреляции τ_K .

Для величины критической концентрации в работе Оадзима⁵²⁰ приводится выведенная Нолле формула

$$C_{\text{кр}} = \frac{7,1M^{3/2}}{\alpha N_A l^3 M^{1/2}} \quad (\text{IV-15})$$

где $C_{\text{кр}}$ — критическая концентрация, г/см³;

$M_{\text{ав}}$ — молекулярный вес мономерного звена;

α — «исключенный объем»;

N_A — число Авогадро;

l — длина сегмента;

M — молекулярный вес (формула соблюдается при $M > 10^5$).

Черницын с сотрудниками¹⁴⁰ использовал измерение времен релаксации (методом спинового эхо) в системе поливинилхлорид — пластификатор для оценки пластификаторов. При содержании 30—40 вес. % пластификатора молекулы его освобождаются от блокирующего действия макромолекул полимера, и T_2 растет. Чем больше T_2 , тем эффективнее пластификатор. Данные ЯМР подтверждаются другими методами.

При больших степенях набухания можно снять спектр ЯМР высокого разрешения растворителя. В этом случае о взаимодействии между растворителем и полимером можно судить по изменению химического сдвига для различных функциональных групп растворителя⁴³⁸.

Растворы полимеров. Данные о молекулярном движении в растворах полимеров могут быть получены из спектров ЯМР высокого разрешения, а также методом спинового эхо.

Получение спектра ЯМР высокого разрешения раствора полимера возможно лишь в том случае, когда молекулярное движение достаточно интенсивно, чтобы усреднить локальные магнитные поля, создаваемые магнитными моментами соседних ядер. Для ряда полимеров хорошее разрешение мультиплетов достигается лишь при высокой температуре, например для растворов поливинилового спирта в тяжелой воде²⁶¹ выше 70 °C, а для поливинилхлорида в *o*-дихлорбензоле⁶⁹¹ — лишь при 170 °C.

Используя спектры ЯМР высокого разрешения раствора полимера, можно изучать молекулярное движение каждой молекулярной группы в отдельности, так как в этом случае имеется возможность определения ширины линии и времен релаксации T_1 и T_2 для каждого пика в спектре. Для определения T_1 можно, например, применить прямой метод — восстановление величины сигнала после насыщения, а T_2 рассчитать по ширине линий. Сергеев¹⁰³ сравнил таким способом частоты движения молекул растворителя и метильной и метоксильной групп молекул полимера для растворов полиметилметакрилата в хлороформе. Аналогичные измерения проведены Лиу⁴³⁹ для растворов поли- α -метилбензилметакрилата.

Бови и др.²⁰⁴ сняли спектры ЯМР растворов ряда полистиролов с различной средней степенью полимеризации. На

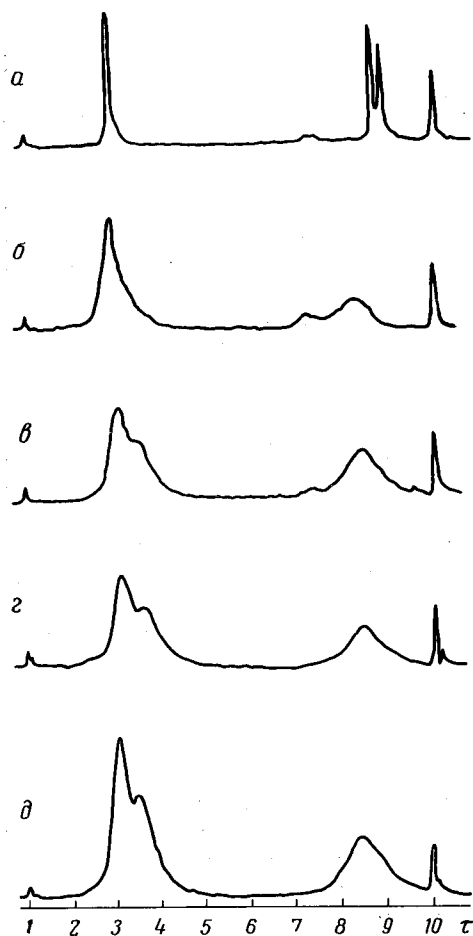


Рис. 125.

Спектры ЯМР высокого разрешения растворов в четыреххлористом углероде²⁰⁴: а — кумола; б, в, г, д — полистирола разной степени полимеризации ($P_n = 5, 10, 20$ и 500).

рис. 125 сравниваются спектры растворов полистирола (б) со среднечисленной степенью полимеризации $P_n = 500$ и низкомолекулярного углеводорода сходного строения — кумола (а).

Отнесение линий сделано по спектрам дейтерированных полистиролов. Пики в спектре относятся к *орто*-протонам, *мета*- и *пара*-протонам, протонам CH_2 - и CH -групп в цепи и протонам внутреннего стандарта тетраметилсилана. Спектр раствора высокомолекулярного полистирола авторы сравнивают также со спектрами ЯМР ряда низкомолекулярных полистиролов с $P_n = 5 \div 20$ (см. рис. 125, б, в, г). Ширина линий для полистирола значительно больше, чем для кумола, и не зависит от молекулярного веса и от концентрации раствора, если концентрация не превышает 50—60%. Это доказывает, что происходит лишь движение сегментов, а не движение молекулы как целого.

Вязкость раствора в образцах менялась от вязкости чистого растворителя и до тысяч сантипуазов (труднотекучая жидкость).

В обычных низкомолекулярных жидкостях величина $1/T_2$ и, следовательно, ширина линии пропорциональна вязкости. Очевидно, в растворах полимеров ширину линии определяет локальная вязкость в непосредственном соседстве с сегментом цепи. Локальная вязкость не зависит от молекулярного веса; концентрация влияет на нее лишь в том случае, когда соседние сегменты начинают мешать движению. Величина T_1 для бензольного ядра в полистироле равна 0,4 сек, в то время как для бензола при температуре 25 °C рассчитанное значение $T_1 = 18,9$ сек. Следовательно, бензольные ядра в цепи полистирола вращаются в 40—50 раз медленнее, чем молекулы бензола.

Следует отметить, что расчеты, сделанные только на основании измерений ширины линий в спектрах ЯМР высокого разрешения полимеров не всегда надежны. Как показало последующее изучение растворов полистирола⁴⁶⁴, в наблюдаемую ширину линии большой вклад вносит спин-спиновое взаимодействие *орто*- и *мета*-протонов. Однако вывод о малом влиянии макроскопической вязкости на движение молекулярных групп в растворе полимера, по-видимому, обоснован. К такому же заключению пришли, например, и Бреслер с сотрудниками²⁸ на основании измерений тангенса угла диэлектрических потерь. Тот факт, что ширина линии спектра ЯМР растворов полимеров не определяется макроскопической вязкостью, был подтвержден и изучением зависимости δH от концентрации, которое было проведено Сергеевым и Карповым¹⁰⁴. В качестве объекта для изучения они выбрали растворы полиизобутилена в бензоле и в четыреххлористом углероде. Экстраполированная на нулевую концентрацию величина δH для метильных протонов в обоих растворителях одинакова и равна приблизительно 5 гц, в то время как приведенная вязкость существенно различна.

С помощью метода ЯМР высокого разрешения удалось получить информацию о механизме перехода, наблюдаемого в растворе полистирола. Существование такого перехода было обнаружено еще в 1949 г. Чмутов и Слоним^{121, 141} нашли, что коэффициент диффузии D растворов полистирола в этилбензоле при нагревании меняется не монотонно: в области температур 60—80 °C на кривой $D = f(T)$ имеются максимум и минимум. Этот эффект не был подтвержден Бреслером с сотрудниками²⁹ и Вароки⁶⁹⁷, однако в ряде работ было показано, что при температуре, отвечающей стеклованию полимера в блоке или несколько ниже, меняется ряд свойств раствора полистирола.

Обнаружен, в частности, аномальный ход кривых температурной зависимости поверхностного натяжения^{285, 286}, плотности⁴⁸⁸, тангенса угла диэлектрических потерь^{128, 129}, радиуса инерции и второго вириального коэффициента, рассчитанных по измерениям светорассеяния⁵⁸⁶, деполаризации рассеянного света⁷⁰⁸, оптической плотности в УФ области⁴³⁷. Предполагалось⁵⁸⁶, что аномалия в температурной зависимости свойств раствора обусловлена изменением взаимного расположения бензольных колец. Лиу⁴⁴⁰ измерил температурную зависимость ширины линии ЯМР ароматических протонов полистирола в растворе. Оказалось, что в интервале температур 40—80 °С для атактического и 50—60 °С для изотактического полимера ширина линии падает быстрее, чем при других температурах. По-видимому, ниже 50 °С за счет ван-дер-ваальсовых сил между соседними фенильными кольцами образуются сравнительно устойчивые упорядоченные участки, а в интервале 50—60 °С они «плаваются».

Об интенсивности молекулярного движения в растворе можно также судить по слиянию мультиплетов в спектре ЯМР высокого разрешения.

Амидные протоны в полиакриламиде²⁰³ при комнатной температуре магнитно неэквивалентны, и на спектре получается дублет. При повышении температуры до 70 °С скорость вращения амидной группы возрастает и два пика сливаются в один; рассчитанная по температурной зависимости дублетного расщепления энергия активации вращения амидной группы равна 10,5 ккал/моль.

Метод спинного эхо использован при измерении времен релаксации в растворах полиизобутилена и полистирола в четыреххлористом углероде в работах Нолле^{516, 517}. Одадзима⁵²⁰ по данным Нолле и результатам собственных измерений рассчитал, что кинетической единицей в растворе полиизобутилена является сегмент из десяти мономерных звеньев. Расчет по теории Хазановича¹³⁴, в которой использована более совершенная модель, чем в теории Одадзimy, дает для полиизобутилена в CCl₄ при температуре 50 °С среднюю квадратичную длину сегмента $(l^2)^{1/2} \approx 10 \text{ \AA}$ в предположении, что метильная группа быстро вращается вокруг оси симметрии.

Энергия активации молекулярного движения, рассчитанная по измеренным методом спинного эхо величинам T_1 для орто-, мета- и пара-протонов бензольного кольца в растворах полистирола в тетрахлорэтилене⁴⁶⁴, равна 3 ккал/моль.

1 ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ...263

2 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СШИВАНИЯ ЦЕПЕЙ В ПОЛИМЕРАХ 275

3 ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИМЕРЫ281

4 ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИИ И ДРУГИХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИМЕРАХ 290

Глава пятая

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ЯМР

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Химические реакции высокомолекулярных веществ играют большую роль в технике и в биологии, и их изучение является одной из важнейших задач химии полимеров. Известные химические реакции макромолекул делятся на четыре основные группы:

- 1) внутримолекулярные реакции;
- 2) полимераналогичные превращения;
- 3) реакции, связанные с уменьшением средней степени полимеризации, к которым относятся процессы деструкции под влиянием различных физических, химических и механических факторов, в том числе под действием излучений высокой энергии;
- 4) реакции, связанные с увеличением средней степени полимеризации, в частности «сшивание» с образованием трехмерных структур (см., например, обзоры Берлина ^{19, 20} и доклады на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии в Москве ⁸⁷).

Метод ЯМР может быть полезен при решении многих задач, связанных с изучением реакционной способности макромолекул, а также с изучением строения и свойств получающихся продуктов. Однако до настоящего времени возможности этого метода использовались, по-видимому, далеко не полностью. Мы остановимся на работах по изучению полимеризации, процессов сшивания цепей, действия облучения на полимеры и деструкции полимеров.

Наметились два основных направления работ по изучению полимеризации с применением метода ЯМР. Во-первых, можно следить за изменением подвижности звеньев в реакционной смеси — по изменению ширины линий ЯМР или времен релаксации. При этом можно получить информацию о кинетике процесса. Во-вторых, можно определять структуру, особенно стереорегулярность, синтезируемых полимеров и получить информацию о влиянии условий полимеризации на механизм роста цепи и т. д.

К первому направлению относится, например, экспериментальное изучение полимеризации этилакрилата, акрилонитрила, метилметакрилата в работе Шибата ⁶¹⁹. На рис. 126 показано увеличение второго момента линии ЯМР в процессе полимеризации этилакрилата под действием γ -лучей от источника ⁶⁰Со. Однако теоретическое объяснение полученных результатов требует учета влияния изменения вязкости на времена релаксации и для такой сложной системы, вероятно, затруднительно. На возможности изучения полимеризации по изменению ширины и второго момента линии ЯМР указывает Лёше ⁴⁴⁴.

Ценные данные для изучения процесса полимеризации в молекулярном масштабе дает измерение времен релаксации ЯМР.

В работах Бонера с сотрудниками ^{185, 187-189} (см. также ^{70, 311}) изучалась полимеризация винильных соединений: стирола, метилметакрилата и винилацетата при нагревании и УФ-облучении. Показано, что во время хода полимеризации проявляются два времени спин-решеточной релаксации: большое T_{1M} , соответствующее протонам молекул мономера, и малое T_{1m} , отвечающее молекулам полимера. Весьма интересным является то, что молекулы мономера сохраняют большую подвижность даже тогда, когда сильно возрастает макроскопическая вязкость. Так, при полимеризации стирола в течение первых 20 ч вязкость возрастает от $0,73 \cdot 10^{-2}$ до 200 пз, а T_{1M} уменьшается лишь незначительно (рис. 127). Значения T_{1m}

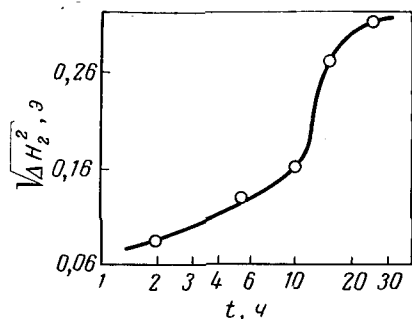


Рис. 126. Изменение второго момента линии (ΔH^2) спектра ЯМР при полимеризации этилакрилата под действием γ -излучения (t —время облучения) ⁶¹⁹.

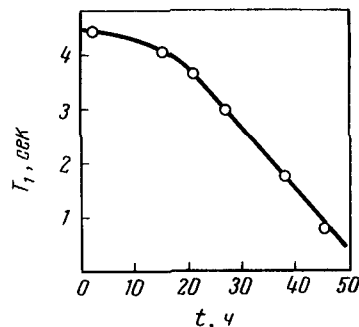


Рис. 127. Зависимость времени спинрешеточной релаксации (T_1) от времени полимеризации (t) для стирола. (Полимеризация велась при 90 °С, T_1 измерялось при 25 °С) ¹⁸⁹.

почти не меняются в ходе полимеризации. По изменению T_{1M} можно определить энергию активации E для движения молекул мономера в системе. Величины E , рассчитанные двумя способами: по зависимости T_{1M} от температуры и от степени полимеризации — различаются ¹⁸⁸. Расхождение объясняется ростом ширины спектра времен корреляции в ходе полимеризации.

Второе направление — изучение стереоспецифической полимеризации — быстро развивается в последние годы в связи с усовершенствованием методов съемки и интерпретации спектров высокого разрешения полимеров (см. гл. III).

В ряде работ изучена полимеризация винильных соединений и особенно детально — полимеризация метилметакрилата ^a.

В ходе полимеризации винильных соединений возможно изотактическое и синдиотактическое присоединение нового мономерного звена к растущей цепи. От типа присоединения зависит стереохимическая конфигурация макромолекулы. Из-за стерических эффектов, дипольных взаимодействий и т. п.

^a См. литературу 16, 192, 193, 202, 210, 244, 256, 293, 327, 391, 392, 403, 436, 477, 479, 510, 511, 701, 707, 711.

эти два возможных типа присоединения энергетически неравновалены. Процесс роста цепи в ходе полимеризации можно описать различными математическими моделями. Простейшей из них является такая, в которой предполагается, что вероятность изотактического или синдиотактического присоединения не зависит от конфигурации последнего звена растущей цепи. Такое предположение оправдывается, например, для радикальной полимеризации метилметакрилата. Для этого случая двум реакциям роста цепи соответствуют две константы скорости реакции k_i и k_c , причем

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (V-1)$$

где E — энергия активации процесса присоединения звена. Вероятность p_i того, что во время полимеризации произойдет изотактическое присоединение, определяется выражением

$$p_i = \frac{k_i}{k_i + k_c} \quad (V-2)$$

вероятность синдиотактического присоединения

$$p_c = 1 - p_i = \frac{k_c}{k_i + k_c} \quad (V-3)$$

Для описания процесса полимеризации надо знать значения p_i и p_c ; отношение их определяется разностью энергий активации

$$\frac{p_i}{p_c} = \frac{k_i}{k_c} = e^{-\frac{E_i - E_c}{RT}} \quad (V-4)$$

Величины p_i и p_c пропорциональны количеству связей изотактического и синдиотактического типа и могут быть определены анализом спектра ЯМР (см. гл. III, стр. 206) по форме сигнала метиленовых протонов:

$$p_i = \frac{F_i}{F_i + F_c} \quad p_c = \frac{F_c}{F_i + F_c} \quad (V-5)$$

где F_i и F_c — площади квадруплета и синглета 8,18 τ в сигнале протонов метиленовой группы.

При радикальной полимеризации метилметакрилата, как показали Бови ¹⁹²

$$p_i = 0,25; \quad p_c = 0,75; \quad E_i - E_c = 775 \pm 75 \text{ кал/моль}$$

Энергия активации изотактического присоединения несколько больше, чем синдиотактического, поэтому обычный технический полиметилметакрилат содержит 75 % синдиотактических связей между звеньями и лишь 25 % изотактических.

При анионной полимеризации полиметилметакрилата сделанное выше простейшее предположение не оправдывается. В этом случае вероятности p зависят не только от условий процесса, но и от того, как присоединено последнее звено в цепи, т. е. от типа предыдущего присоединения. Вероятность того, что изотактическое присоединение следует за изотактическим, можно обозначить $p_{ии}$, а за синдиотактическим $p_{си}$; аналогично определяются и вероятности $p_{сс}$ и $p_{ис}$. Эти величины также могут быть получены анализом спектра ЯМР — по форме сигнала α -метильных протонов (см. гл. III):

$$\begin{aligned} p_{ии} &= \frac{F_{ии}}{F_{ии} + \frac{1}{2} F_{ис,си}} \\ p_{ис} &= \frac{\frac{1}{2} F_{ис,си}}{F_{ии} + \frac{1}{2} F_{ис,си}} \\ p_{си} &= \frac{\frac{1}{2} F_{ис,си}}{F_{сс} + \frac{1}{2} F_{ис,си}} \\ p_{сс} &= \frac{F_{сс}}{F_{сс} + \frac{1}{2} F_{ис,си}} \end{aligned} \quad (V-6)$$

где $F_{ии}$, $F_{ис,си}$ и $F_{сс}$ — площади пиков 8,80 τ , 8,96 τ и 9,09 τ в сигнале протонов α -метильной группы.

Значения $p_{ии}$, $p_{ис}$, $p_{си}$ и $p_{сс}$ зависят от величин энергий активации:

$$\frac{p_{ии}}{p_{ис}} = \frac{k_{ии}}{k_{ис}} = e^{-\frac{E_{ии} - E_{ис}}{RT}} \quad (V-7)$$

Для полиметилметакрилата, полученного полимеризацией с n -бутиллитием в толуольном растворе при температуре -70°C , по спектру ЯМР, приведенному в гл. III (см. стр. 207), найдено ²¹⁰:

$$\begin{aligned} p_{и} &= 0,81 & p_{ии} &= 0,88 & p_{си} &= 0,44 \\ p_{с} &= 0,19 & p_{ис} &= 0,12 & p_{сс} &= 0,56 \end{aligned}$$

Разности энергий активации равны:

$$\begin{aligned} E_{и} - E_{с} &= -620 \pm 35 \text{ кал/моль} \\ E_{ии} - E_{ис} &= -900 \pm 100 \text{ кал/моль} \\ E_{си} - E_{сс} &= -100 \pm 10 \text{ кал/моль} \end{aligned}$$

В полимере, полученном радикальной полимеризацией, на три синдиотактические связи между звеньями приходится одна изотактическая, и они независимо распределены в цепи по закону случая. В полиметилметакрилате, полученном с n -бутиллитием, на одну синдиотактическую связь приходится в среднем более четырех изотактических и, кроме того, распределение связей каждого типа не является независимым. Если в растущей цепи последняя связь изотактическая, то для присоединения следующего звена изотактическая конфигурация в семь раз вероятнее, чем синдиотактическая, так как $p_{ии}/p_{ис} = k_{ии}/k_{ис} \approx 7$.

Для количественного описания микроструктуры цепи пользуются понятиями «изотактичность» I и «синдиотактичность» S , которыми обозначаются доли связей (диад), соединяющих звенья с одинаковой и с разной конфигурацией. Кроме того, вводятся понятия о изотактических, синдиотактических и гетеротактических звеньях. Изотактическое звено окружено с обеих сторон звеньями с той же конфигурацией; синдиотактическое звено имеет оба соседних звена с противоположной конфигурацией; гетеротактическое звено соединено с одной стороны со звеном той же конфигурации, а с другой стороны — со звеном противоположной конфигурации. Доли изотактических, гетеротактических и синдиотактических звеньев (триад) обозначают соответственно I^* , H^* , S^* . Все эти величины могут быть получены анализом спектров ЯМР высокого разрешения:

$$\begin{aligned} I &= \frac{F_{и}}{F_{и} + F_{с}} & S &= \frac{F_{с}}{F_{и} + F_{с}} \\ I^* &= \frac{F_{ии}}{F_{ии} + F_{ис,си} + F_{сс}} \\ H^* &= \frac{F_{ис,си}}{F_{ии} + F_{ис,си} + F_{сс}} \\ S^* &= \frac{F_{сс}}{F_{ии} + F_{ис,си} + F_{сс}} \\ I^* &= I - \frac{1}{2} H^* & S^* &= S - \frac{1}{2} H^* \end{aligned} \quad (V-8)$$

Можно также рассчитать среднюю длину изотактических и синдиотактических последовательностей (выраженную в числе звеньев):

$$\bar{l}_и = \frac{2I + H^*}{H^*} \quad \bar{l}_с = \frac{2S + H^*}{H^*}$$

Например, для полиметилметакрилата, полученного радикальной полимеризацией: $I = 25\%$; $S = 75\%$; $I^* = 6\%$; $H^* = 38\%$; $S^* = 56\%$; $\bar{l}_n = 2$ звена; $\bar{l}_c = 5$ звеньев. Для изотактического полиметилметакрилата: $I = 81\%$; $S = 19\%$; $I^* = 72\%$; $H^* = 17,3\%$; $S^* = 10,7\%$; $\bar{l}_n = 9$ звеньев; $\bar{l}_c = 3$ звена.

Более того, задавшись математической моделью процесса полимеризации³⁹¹, можно рассчитать распределение длин последовательностей звеньев с определенной конфигурацией

$$w_n(m) = m p_n \frac{p_{ис}^2 p_{ии}^{m-1}}{1 - p_{ис} p_{си}} \quad (V-9)$$

$$w_c(m) = m p_c \frac{p_{си}^2 p_{сс}^{m-1}}{1 - p_{ис} p_{си}}$$

где $w_n(m)$ — весовая доля изотактических последовательностей, состоящих из m звеньев;

$w_c(m)$ — то же для синдиотактических последовательностей.

На рис. 128 приведено рассчитанное по данным ЯМР распределение последовательностей для полиметилметакрилата^а.

Миллер⁴⁷⁹ предлагает описывать стереорегулярность полимера с помощью треугольной диаграммы. На рис. 129 приведена такая диаграмма, построенная по данным ЯМР, для образцов полиметилметакрилата, полученных разными методами. Степень стереорегулярности можно характеризовать величиной «коэффициента гетеротактичности»

$$\eta = \frac{H^*}{2IS}$$

Для полностью регулярного полимера $\eta = 0$; для полимера с чередованием звеньев по закону случая $\eta = 1$; для полностью гетеротактичного полимера $\eta = 2$. На рис. 129 проведена кривая, соответствующая $\eta = 1$. Видно, что большинство экспериментальных точек лежит ниже этой кривой, для них $\eta < 1$, что свидетельствует об образовании стереоблоков.

Таким образом, анализ спектра ЯМР высокого разрешения полиметилметакрилата дает весьма полную информацию о ходе процесса полимеризации (величины p), о значениях энергий

^а Общая теория расчета длин последовательностей звеньев с одинаковой конфигурацией в цепи полимера по спектрам ЯМР развита в работе²⁴⁸.

активации (величины E) и о микроструктуре получаемого полимера (величины I , S , I^* , H^* , S^*).

С помощью метода ЯМР было детально изучено влияние температуры, растворителя, природы инициатора, степени превращения, различных добавок и других факторов на процесс полимеризации метилметакрилата. Так, было показано¹⁹², что при радикальной полимеризации метилметакрилата вероятность синдиотактического присоединения растет с понижением температуры полимеризации. При изучении анионной полимеризации метилметакрилата найдено²¹⁰, что доля изотактических связей больше всего в полимерах, полученных с литийорганическими инициаторами, и уменьшается при переходе к соединениям натрия и калия; в неполярных растворителях образуются полимеры с большей изотактичностью, а влияние температуры полимеризации незначительно. Контролируя синтез измерениями ЯМР, удалось подобрать условия полимеризации, при которых получается чисто атактический полиметилметакрилат³²⁷ с $I^* \approx 0$; $H^* = 0,51$; $S^* = 0,49$.

При изучении полимеризации ангидрида метакриловой кислоты^{480, 689} и метакриловой кислоты^{195, 487} для определения стереорегулярности полимера переводят его в полиметил-

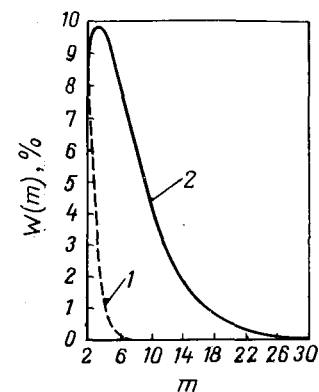


Рис. 128.

Определение весовой доли последовательностей, состоящих из m звеньев одинаковой конфигурации, как функции от m на примере технического полиметилметакрилата с синдиотактичностью 75%²¹⁰.

1 — изотактические; 2 — синдиотактические последовательности.

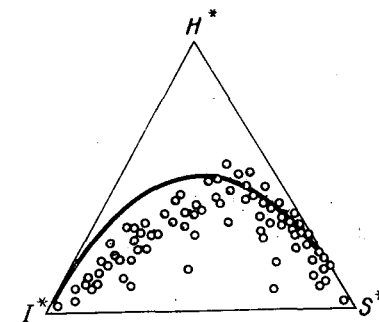


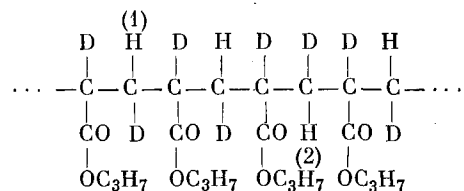
Рис. 129.

Треугольная диаграмма стереоспецифичности образцов полиметилметакрилата, полученных разными методами⁴⁷⁹. (Кривая — для коэффициента гетеротактичности $\eta = 1$.)

метакрилат (см. гл. III). Было показано⁴⁸⁰, что при полимеризации ангидрида метакриловой кислоты в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты при высокой температуре получается преимущественно изотактический полимер, а при низкой — гетеротактический. По-видимому, образование синдиотактических последовательностей кинетически более вероятно, а изотактическая структура термодинамически устойчивее.

На стереохимическую конфигурацию полиметакриловой кислоты, полученной полимеризацией в водном растворе с перекисным инициатором, влияет рН раствора¹⁹⁵. При увеличении рН уменьшается изотактичность, что объясняется увеличением электростатического отталкивания между мономером и растущим полимерным радикалом.

При полимеризации винильных соединений раскрытие двойной связи мономера может идти по *цис*- или *транс*-типу. Если один из атомов водорода в CH_2 -группе замещен на дейтерий, то по спектру ЯМР полимера можно определить тип раскрытия двойной связи. При полимеризации изопропил- α -*цис*- β - D_2 -акрилата с реактивом Гриньяра получается полимер, изотактический по отношению к конфигурации изопропильных групп, но со случайным распределением конфигураций CHD -групп⁶¹⁰:



Это доказывается тем, что сигналы химически неэквивалентных протонов $\text{H}_{(1)}$ и $\text{H}_{(2)}$ (после снятия спин-спинового взаимодействия с дейтерием) имеют одинаковую интенсивность. Следовательно, *цис*- и *транс*-раскрытие двойной связи равновероятно. Аналогичным методом показано^{745, 747}, что при свободнорадикальной полимеризации метилакрилата *цис*- и *транс*-раскрытие двойной связи происходит с одинаковой частотой, а при полимеризации с алюмогидридом лития идет только *транс*-раскрытие.

По спектру ЯМР полипропилена можно (см. гл. III) определить содержание диад I , S и триад I^* , H^* , S^* . Для

фракций полипропилена, полученного⁷²⁵ с катализатором $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, соотношение между этими величинами показывает, что полимер имеет стереоблочную структуру и что в процессе полимеризации пропилен вероятность присоединения очередного звена к растущей цепи по изотактическому или синдиотактическому типу не подчиняется простой статистике Бернулли.

При полимеризации трифторхлорэтилена (спектр ЯМР, см. гл. III, стр. 217) обнаружен преимущественно синдиотактический рост цепи; независимость отношения p_i/p_s от температуры полимеризации показывает, что характер присоединения обусловлен в основном стерическими препятствиями⁶⁹⁰.

Изучение спектра ЯМР высокого разрешения поливинилиденфторида позволило рассчитать вероятности различных типов присоединения мономерного звена к растущей цепи⁷¹⁸. Растущий радикал может иметь на конце группу — $\text{CF}_2\cdot$ («голову») или — $\text{CH}_2\cdot$ («хвост»). Возможны четыре типа присоединения мономерного звена — $\text{CF}_2 - \text{CH}_2 -$: «голова к хвосту» (вероятность p), «голова к голове» ($1 - p$), «хвост к хвосту» (q), «хвост к голове» ($1 - q$). Значения вероятностей p и q определяются формулами

$$p = \frac{1}{2} + \sqrt{\left(\frac{1-w}{2}\right)^2 - D + \frac{w}{2}}; \quad q = p - w \quad (\text{V-10})$$

где $w = (C - D)/(C + D)$ и $A + B + C + D = 1$.

A , B , C , D — нормализованные интенсивности линий в спектре ЯМР полимера (см. гл. II, стр. 191).

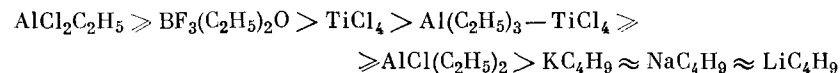
Для ряда технических и лабораторных образцов поливинилиденфторида найдены значения $p = 0,93 \div 0,95$ и $q = 0,90 \div 0,96$.

С помощью метода ЯМР было изучено образование димеров, тримеров и т. д. в растворе формальдегида и определены значения соответствующих констант образования⁶²⁴.

Метод ЯМР применялся также при изучении кинетики термического разложения инициатора полимеризации — динитрилазо-бис-изомасляной кислоты⁶⁵⁶.

Спектры ЯМР высокого разрешения используют для выяснения механизма полимеризации^{244, 277, 321, 323, 380} и для изучения влияния катализаторов на структуру получаемых полимеров, например полиизобутилена¹⁶⁰ и поли-N-винилкарбазола³⁴⁸.

Анализ спектров ЯМР образцов поли- α -метилстирола (см. гл. III) показал ²¹², ²¹⁵, что катализатор Циглера и бутиллитий не приводят к образованию стереорегулярного полимера; с катионным катализатором можно получить синдиотактический поли- α -метилстирол. По данным, полученным Сакурада с сотрудниками ⁵⁹⁴, степень изотактичности поли- α -метилстирола меняется в зависимости от катализатора в ряду



Данные, важные для понимания механизма полимеризации, можно получить, наблюдая спектры ЯМР катализатора. В работе ⁴¹ изучалось изменение спектра ЯМР в процессе полимеризации фенилацетилена с катализатором Циглера в среде октадегтеротолуола. В первые же минуты наблюдалось резкое уменьшение интенсивности линии протона $\text{Ti}-\text{CH}_3$. Это объясняется внедрением мономера по связи $\text{Ti}-\text{CH}_3$, так как для образующейся новой группы $\text{Ti}-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ все химические сдвиги протонов отличны от химических сдвигов протонов $\text{Ti}-\text{CH}_3$.

Структура комплексного катализатора, применяемого при стереорегулярной полимеризации диенов и содержащего кобальт и алюминий, была установлена ⁵³⁸ с помощью спектра ЯМР ядер ²⁷Al.

Метод ЯМР успешно применяется для изучения продуктов радиационной теломеризации ³⁷⁴ и особенно радиационной полимеризации в твердой фазе ²⁶⁴, ⁴⁴¹, ⁴⁸⁹, ⁶⁸³. Установлено, что при полимеризации метакриловой кислоты в кристаллическом состоянии под действием γ -облучения ⁴⁸⁹ получается в два раза больше изотактических связей, чем при полимеризации в растворе.

Для протекания полимеризации в твердой фазе необходима некоторая степень подвижности молекул мономера в кристаллической решетке. Именно в той области температур, в которой начинается интенсивное молекулярное движение, для ряда мономеров отмечено резкое возрастание скорости полимеризации и выхода полимера. «Размораживание» молекулярных движений в твердом состоянии по мере повышения температуры очень хорошо прослеживается с помощью метода ЯМР. Особый интерес представляет полимеризация триоксана

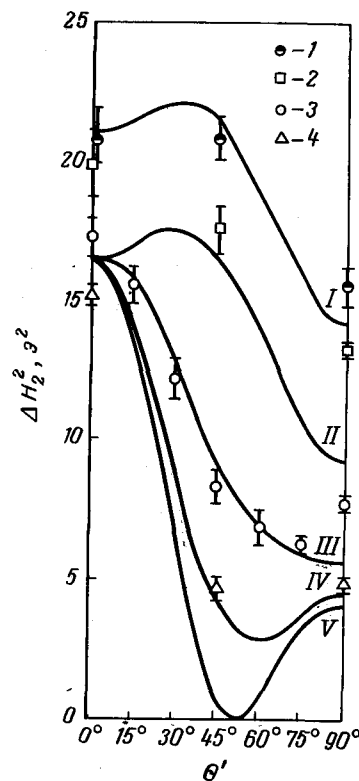


Рис. 130. Зависимость второго момента линии (ΔH^2) спектра ЯМР монокристалла триоксана от угла (θ') между осью C образца и вектором поля при разных температурах ¹¹⁷:

1 — при -26°C ; 2 — при 0°C ; 3 — при 25°C ; 4 — при 55°C . Теоретические кривые: I — ΔH^2 для жесткой решетки; II, III, IV, V — внутримолекулярный вклад ΔH^2 для структуры с гармоническими колебаниями молекул вокруг оси с амплитудами δ , равными 0, 60, 90° и ∞ соответственно.

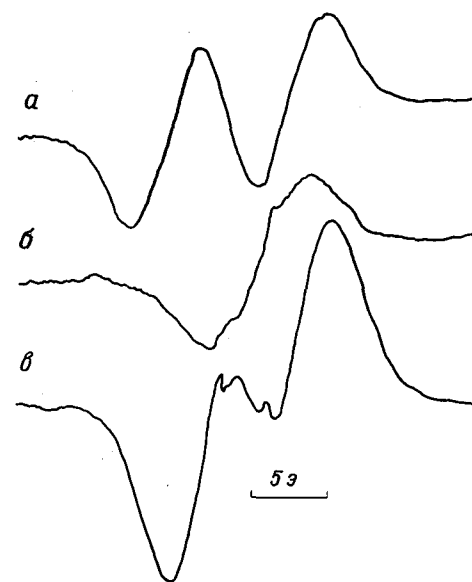


Рис. 131.

Форма линий спектров ЯМР, снятых при комнатной температуре и направлении оси C образцов вдоль вектора поля ¹³⁰:

a — монокристалл триоксана; б — полиоксиметилен, отмытый от мономера; в — полиоксиметилен, находящийся в решетке триоксана.

под действием γ -облучения, приводящая к образованию ориентированного высокоупорядоченного полиоксиметилена (см. гл. III), обладающего высокой прочностью. В работах японских авторов^{136, 414} изучался спектр ЯМР поликристаллического триоксана. Показано, что выше 45 °С меняется форма линии ЯМР вследствие изменения характера молекулярного движения и возрастает выход полимера. Более детальные данные о молекулярном движении в твердом триоксане получены нами¹¹⁷ при изучении спектра ЯМР монокристаллических образцов. На рис. 130 приведена зависимость второго момента линии ЯМР триоксана от угла θ' в магнитном поле при разных температурах. Сравнение с теоретически рассчитанными кривыми $\Delta H_2^2 = F(\theta')$ показывает, что при температуре —26 °С и ниже интенсивность молекулярного движения мала. При комнатной температуре молекулы, по-видимому, совершают колебания вокруг оси *C* с амплитудой около 60°, при повышении температуры до 55 °С амплитуда колебаний возрастает^a до 90°.

Наблюдая изменение линии ЯМР, можно проследить за процессом образования полимерной цепи непосредственно в решетке мономера^{130, 131}. Мы сняли спектры ЯМР монокристалла триоксана (а), полиоксиметилена (б), полученного радиационной полимеризацией монокристалла триоксана с последующей отмывкой остатка мономера; полимера, находящегося в решетке мономера (в) (рис. 131). Как видно из рисунка, форма линии ЯМР сильно меняется при полимеризации. В ходе полимеризации происходит также накопление низкомолекулярных продуктов и дефектов кристаллической решетки, дающих узкую компоненту линии ЯМР. По мере образования полимера значительно изменяется и второй момент линии, а также характер зависимости формы и второго момента линии от угла между осью образца и магнитным полем. Таким образом, имеется возможность по изменению формы и второго момента линии ЯМР в зависимости от степени полимеризации, температуры и положения образца в магнитном поле проследить за ходом полимеризации в твердой фазе.

^a Расчеты ΔH_2^2 в работе¹¹⁷ для упрощения сделаны для гармонических колебаний молекул. Очевидно, физически более вероятны не колебания, а перескоки между положениями равновесия.

2

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СШИВАНИЯ ЦЕПЕЙ В ПОЛИМЕРАХ

Метод ЯМР позволяет наблюдать изменение структуры и молекулярной подвижности в полимерах, вызываемое процессами сшивания цепей — вулканизацией, отверждением смол и т. д.

В ряде работ изучено изменение ЯМР при вулканизации каучуков. Еще в 1950 г. Холройд, Мровка и Гут³⁵⁹ обнаружили, что при вулканизации бутадиен-стирольного каучука 70 : 30 (марки GR-S), бутадиен-стирольного каучука 50 : 50 (хайкара OS-10) и бутилкаучука наблюдается увеличение ширины линий ЯМР при комнатной температуре. Измерения температурной зависимости ширины линий для хайкара, сделанные Холройдом, Мровкой и др.^{164, 357, 358, 490, 492} (рис. 132), также показывают значительную разницу в характере молекулярных движений невулканизованного и вулканизованного каучука, особенно в области температур от —15 до —5 °С. Авторы считают, что вулканизация мешает процессу образования областей со свободным вращением. Влияние вулканизации на ширину линий ЯМР в натуральном каучуке изучали Хоннолд и др.³⁶⁰. Они показали, что при введении 8% серы ширина линии ЯМР натурального каучука при комнатной температуре увеличивается в меньшей степени, чем бутадиен-стирольного сополимера, и высказали соображение в пользу того, что образующиеся при вулканизации поперечные связи в натуральном каучуке ближе по прочности к «физическим», а в синтетическом каучуке — к «химическим».

Большое внимание уделено влиянию вулканизации на спектр ЯМР в работах Гутовского с сотрудниками^{338, 339}. Найдено, что с увеличением длительности вулканизации натурального каучука существенно повышается температура сужения линии, наблюдающегося в области от —133 до —103 °С и обусловленного движением CH_3 -групп. Температура сужения линии, наблюдающегося в области —48 °С и связанного с движением сегментов, не зависит от времени вулканизации. Энергия активации движения, ответственного за сужение линии в области низких температур, равна 2,7 ккал/моль

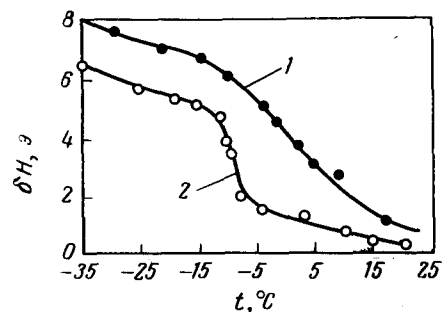


Рис. 132.
Зависимость ширины линий (δH) спектров ЯМР сополимера бутадиена со стиролом 50 : 50 (хайкара, OS-10) от температуры ³⁵⁷:
1 — вулканизированный образец;
2 — невулканизированный.

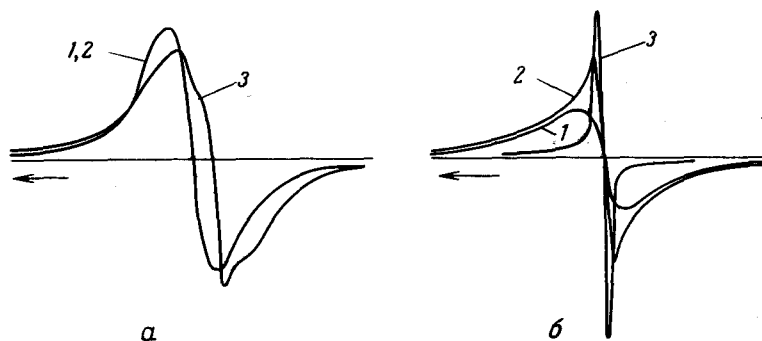


Рис. 133.
Линии ядер ¹⁹F (а) и ¹H (б) спектра ЯМР фторсополимера вайтон, вулканизированного гексаметилендиамином (спектр снят при 30 °С) ⁸¹:
1 — исходный полимер; 2 — смесь полимера с 10 вес. ч. гексаметилендиамина; 3 — та же смесь после вулканизации при 120 °С в течение 10 мин.

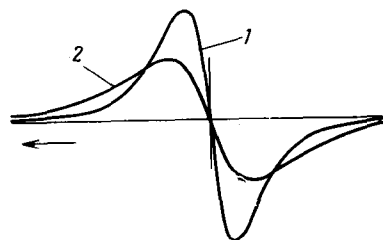
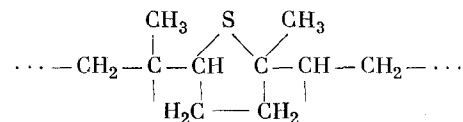


Рис. 134.
Линия ядер ¹⁹F спектра ЯМР фторсополимера вайтон, вулканизированного гексаметилендиамином (10 вес. ч.) с добавлением 10 вес. ч. окиси магния ⁸¹:
1 — исходный полимер; 2 — после вулканизации при 120 °С в течение 10 мин.

для образца, вулканизированного в течение 30 мин, и возрастает до 4,5 ккал/моль при увеличении времени вулканизации до 90 мин. На ширину линий влияет не только количество связанной серы в вулканизате, но и содержание серы в исходной смеси. Обнаружено также, что с ростом содержания связанной серы растет температура минимума спин-решеточного времени релаксации T_1 . Авторы предполагают, что первичным процессом при вулканизации каучука является не возникновение поперечных связей, а образование циклических структур



Слихтер ¹⁰⁸ отмечает, что такое предположение недостаточно обосновано и необходимо более полное исследование. Ошима и Кусумото ⁵⁴⁰, изучившие в широком интервале температур изменение спектра ЯМР каучука, содержащего 2—30% серы, предлагают практически использовать метод ЯМР для проверки степени вулканизации. Применение метода ЯМР для изучения кинетики вулканизации шинных резин рекомендуется в работе ³¹.

В работе ⁸¹ с помощью метода ЯМР изучалась вулканизация каучукоподобных фторсополимеров типа вайтон и кел F-3700. Обнаружено, что процесс вулканизации фторкаучуков гексаметилендиамином вызывает существенное изменение формы резонансных линий фтора и водорода (рис. 133). Линия фтора теряет симметрию. Резонансная линия водорода после вулканизации смеси состоит из двух компонент — более широкой (порядка десятых долей э) и наложенной на нее весьма узкой линии. Изменение формы линий ЯМР объясняется отрывом одного атома водорода в группах CH_2 и одного атома фтора или хлора в группах CF_2 или CFCl полимерных цепей с выделением HF или HCl , образованием CH- и CF- групп и возникновением двойных связей. В протонном спектре ЯМР полимера после вулканизации более широкая линия соответствует протонам CH_2 -групп. Узкую линию дают протоны CH- групп, магнитное взаимодействие которых с остальными протонами сравнительно мало. Нарушение симметрии линий ЯМР ¹⁹F при вулканизации объясняется влиянием химического сдвига ядер фтора в CF- группах. В качестве акцептора фтористого водорода в некоторые смеси добавляют окись магния. В ходе

вулканизации таких смесей образуется большое количество MgF_2 , дающего широкую линию ЯМР; поэтому суммарная резонансная линия расширяется и ее асимметрия подавляется (рис. 134).

Влияние образования поперечных сшивок в полимере на спектр ЯМР изучалось также при отверждении смол. Джэн³⁸⁶ проследил изменение формы линии ЯМР при отверждении полиэфироамида, модифицированного эпоксидной смолой. Для частично отвержденной смолы получается сложная линия, указывающая на наличие областей с разной степенью отверждения. По отношению площадей компонент линии можно рассчитать процент неотвержденного материала.

Мацусита⁴⁵⁶ изучал отверждение смол (литьевых марок) на основе фталевого ангидрида, содержащих стирол, и также наблюдал двухкомпонентную линию ЯМР при частичном отверждении. Одновременное использование ЯМР и других методов позволило подобрать оптимальные режимы отверждения.

Температурная зависимость второго момента линии ЯМР полиэфирных смол, полученных конденсацией малеинового ангидрида с диэтиленгликолем и отвержденных нагреванием со стиролом, указывает на наличие двух переходов в полимере⁶⁷⁹. Первый переход при температуре от -3 до -6 °C обусловлен началом движения протонов в метиленовых группах диэтиленгликоля, удаленных от мест сшивки. Форма линии ЯМР при комнатной температуре показывает, что в интенсивном молекулярном движении находится около 30% всех протонов. Второй переход связан с началом движения молекул полиэфира. Температура перехода возрастает от 36 до 60 °C с увеличением содержания стирола в смеси. Выше температуры второго перехода, происходящего в полимере, в спектре ЯМР смолы имеется узкая линия, но сохраняются «крылья», соответствующие протонам, расположенным вблизи поперечных мостиков между цепями, где подвижность ограничена.

Чуваев, Иванова и Зубов¹⁴² при изучении кинетики отверждения стиролом ненасыщенной полиэфирной смолы, содержащей этиленгликоль, диэтиленгликоль и малеиновую кислоту, одновременно наблюдали изменение формы линии ЯМР системы и изменение спин-спинового времени релаксации T_2 . При этом показано, что в ходе отверждения не только сокращается число протонов в неотвержденной фазе, но и уменьшается их подвижность. В первой стадии отверждения T_2 падает от $30 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ сек, частота корреляции молеку-

лярного движения ν_k от 10^{10} до 10^8 гц, что объясняется образованием пространственной сетки.

Отверждение эпоксидных смол изучалось Лёше^{75, 444, 446, 447} и Слономом, Любимовым и Коварской⁶⁵¹. На рис. 135 показано изменение второго момента линии ЯМР по мере хода отверждения эпоксидной смолы алифатическим полиамином при комнатной температуре. Видно, что процесс идет в две стадии. Вначале уменьшается подвижность цепей, а затем наступает задержка и движения CH_3 -групп.

В работе⁶⁵¹ эпоксидную смолу типа ЭД-6 отверждали малеиновым ангидридом при повышенной температуре; спектры ЯМР снимали при комнатной температуре. Одновременно были проведены термомеханические измерения для исследуемых образцов. На рис. 136 показано изменение ширины линии ЯМР в зависимости от времени прогрева смолы с отвердителем при температуре 100 °C. Непрогретая смесь дает узкую линию ЯМР, наиболее быстрое возрастание ширины линии, соответствующее быстрому уменьшению подвижности цепей, про-

Рис. 135.

Зависимость второго момента линии (ΔH^2) спектра ЯМР эпоксидной смолы от времени отверждения⁴⁴⁷.

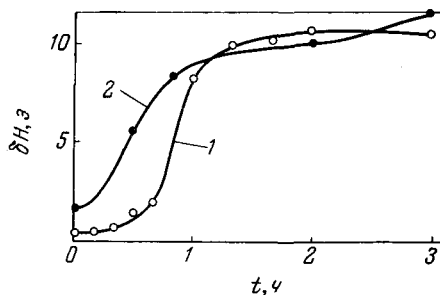
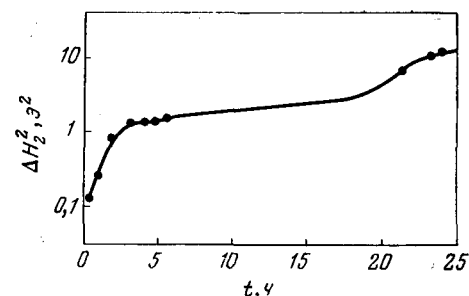


Рис. 136.

Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР смолы ЭД-6, содержащей 15% ангидрида малеиновой кислоты, от времени прогрева⁶⁵¹:

1 — спектры сняты сразу после прогрева образцов при 100 °C; 2 — после прогрева образцы выдержаны 8 суток при комнатной температуре.

исходит в конце первого часа отверждения при 100 °С. В области, соответствующей быстрому возрастанию ширины линии, для образцов, прогретых при 100 °С в течение 40—60 мин, линия ЯМР имеет сложную форму, характерную для двухфазных систем. На рис. 137 видно, что кривую поглощения в этом случае можно рассматривать как наложение двух линий — широкой и узкой. Можно предположить, что две компоненты линии относятся к отвержденной и неотвержденной смоле. Если полностью отвержденный образец хранится при комнатной температуре, то в нем происходят процессы, сопровождающиеся дальнейшим ростом ширины резонансных линий. На рис. 136 кривая 2, отвечающая ширине линий образца после хранения, лежит выше кривой 1 в области времен прогрева, недостаточных для полного отверждения. По-видимому, в соответствующих образцах и при комнатной температуре идет постепенное образование пространственной сетки и увеличение вязкости смолы, приводящее к уменьшению интенсивности молекулярных движений и росту ширины линии ЯМР.

Интересно отметить, что хотя предварительный прогрев не является обязательным условием этого процесса (он идет и в сырой смеси), однако существует такое время прогрева (около 30 мин при 100 °С), при котором скорость отверждения при последующем хранении максимальна.

Ширина линии ЯМР чувствительна к изменениям, происходящим на первых стадиях процесса отверждения, но не меняется при дальнейшей термической обработке.

После нагревания эпоксидной смолы до 250 °С и последующего охлаждения до комнатной температуры ее свойства существенно изменяются. Эти изменения легко обнаруживаются при термомеханическом исследовании, но не сказываются на ширине линии ЯМР, снятой при комнатной температуре. Очевидно, эти изменения в свойствах могут сказаться на ширине линии ЯМР, если спектр снимать при повышенной температуре, причем более широкая линия будет наблюдаться у образцов смолы, подвергнутых термической обработке.

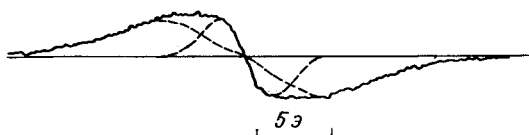


Рис. 137.
Линия спектра ЯМР смолы ЭД-6, содержащей 15% ангидрида малеиновой кислоты, после прогрева в течение 60 мин при 100 °С ⁶⁵¹.

3

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ ОБЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИМЕРЫ

Ионизирующее излучение (γ-лучи, потоки нейтронов и др.) вызывают существенные изменения полимеров: в больших дозах радиация ухудшает свойства полимеров, вызывая быстрое старение изделий; строго дозированное излучение, напротив, используется в технологии полимеров. Поэтому изучение изменений полимеров под действием ионизирующих излучений является важной задачей.

Метод ЯМР применялся с этой целью главным образом при исследовании влияния облучения на полиэтилен и в меньшей степени на политетрафторэтилен и другие полимеры.

В ряде работ ^{308, 309, 599} Фушилло и Зауэр изучили действие облучения нейтронами в ядерном реакторе и γ-лучами от источника ⁶⁰Со на полиэтилен. Помимо метода ЯМР использовался также динамический механический метод. После облучения интегральным потоком до $8 \cdot 10^{18}$ нейтронов/см² форма кривой поглощения, снятая при комнатной температуре, сильно изменялась (рис. 138). Линия ЯМР полиэтилена имеет сложную форму; после облучения изменяется преимущественно форма узкой компоненты, соответствующей аморфной части полимера. Для сильно облученных образцов форма линии сходна с формой линии необлученного полиэтилена, снятой при более низкой температуре. Форма линий ЯМР, снятых при -196 °С, мало меняется при облучении. По величине динамического модуля авторы рассчитали число поперечных связей в структуре полимера. Ниже приведены данные, характеризующие изменение свойств полиэтилена при облучении различным потоком нейтронов (в нейтронах на см²):

Облучение, нейтроны $\cdot 10^{-18}/\text{см}^2$	0	0,3	0,6	1,2	2,8	5,5	8,0
Число поперечных связей на 100 атомов С	0	4	10	20	30	—	—
$\Delta H_{\frac{1}{2}}, \text{э}^2$							
при 77 °К	27,2	23,2	25,0	27,4	—	27,5	28,0
при 295 °К	14,5	11,3	13,4	13,3	14,3	15,2	17,0
Степень кристалличности, %							
по ЯМР	59	54	—	55	64	67	76
по рентгенограмме	55	50	25	—	10	0	0

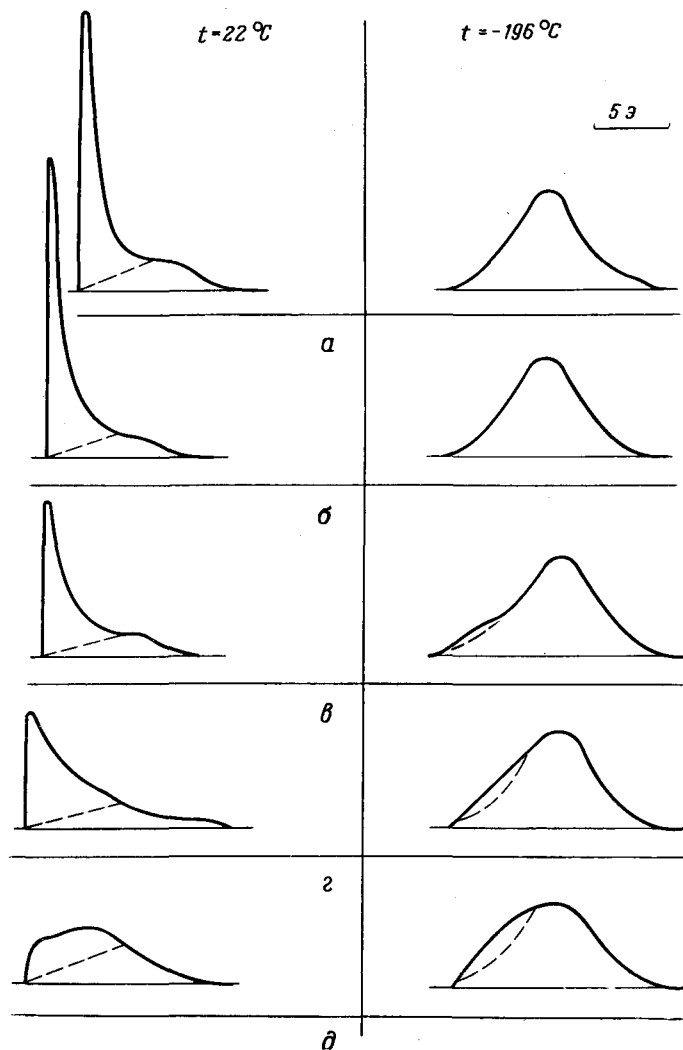


Рис. 138.

Изменение формы линии спектра ЯМР полиэтилена в результате облучения потоком нейтронов (показана только правая половина кривой — производной функции поглощения)³⁰⁸: а — необлученный полимер; б — облученный $0,3 \cdot 10^{18}$ нейтронов/см²; в — $0,6 \cdot 10^{18}$; г — $1,2 \cdot 10^{18}$; д — $8,0 \cdot 10^{18}$.

Авторы объясняют действие облучения на полиэтилен наложением двух процессов: разрушением кристаллитов и образованием сшивок. При потоке $0,3 \cdot 10^{18}$ нейтронов/см² преобладает первый процесс и второй момент линии ЯМР облученного препарата несколько меньше, чем необлученного. При потоке $1,2 \cdot 10^{18}$ нейтронов/см² и выше преобладает второй процесс и наблюдается возрастание ΔH_2^2 . Таким же образом меняется с потоком и величина показателя высокочастотной жесткости $N_{\text{жест}}/N$.

Аналогичные результаты получены также Сликхтером и Мандель⁶⁴⁷, которые изучали действие на полиэтилен потока электронов и нейтронов. Как видно из рис. 139, после облучения в сравнительно небольших дозах ($5 \cdot 10^8$ фэр) наблюдается уменьшение ширины линии ЯМР при всех температурах выше -173°C . У полиэтилена, подвергнутого действию большого потока нейтронов ($1,8 \cdot 10^{18}$ нейтронов/см² и более), ширина линии при температуре выше -23°C больше, чем у необлученного (рис. 140). Для выяснения механизма действия облучения авторы рассчитали частоту корреляции ν_K . Для полиэтилена, облученного потоком $1,8 \cdot 10^{18}$ нейтронов/см², график $\lg \nu_K = F(1/T)$ состоит из двух отрезков прямых (рис. 141). При низких температурах наблюдается процесс с энергией активации $E = 1,4$ ккал/моль; по-видимому, имеют место вращательные колебания с малой амплитудой. При более высокой температуре возможны вращения или колебания с большой амплитудой или поступательные движения цепей и энергия активации равна $7,4$ ккал/моль. При очень большом потоке $1,49 \cdot 10^{19}$ нейтронов/см² получается одна прямая $\lg \nu_K = F(1/T)$, $E = 1,8$ ккал/моль; очевидно, большое число поперечных сшивок сильно затрудняет движение молекулярных цепей. Детальное изучение влияния облучения нейтронами на полиэтилен низкой и высокой плотности, проведенное Глик и др.³¹³, подтверждает выводы предыдущих работ. Второй момент линии ЯМР при температурах ниже комнатной уменьшается при облучении за счет разрушения кристаллитов при малых потоках ($0,25 \cdot 10^{18}$ нейтронов/см²) и возрастает при потоке, большем чем критический, вследствие образования большого числа поперечных сшивок (рис. 142). Для полиэтилена высокой плотности критический поток несколько выше, чем для полиэтилена низкой плотности.

Уменьшение степени кристалличности (по ЯМР) образца полиэтилена высокой плотности от 90 до 40% при облучении потоком быстрых нейтронов $7 \cdot 10^{17}$ нейтронов/см² обнаружено

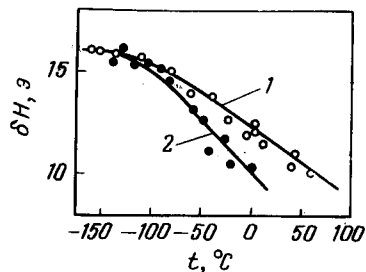


Рис. 139.
Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР полиэтилена от температуры ⁶⁴⁷:
1 — необлученный полимер; 2 — облученный потоком электронов; (доза $5 \cdot 10^8$ фэр).

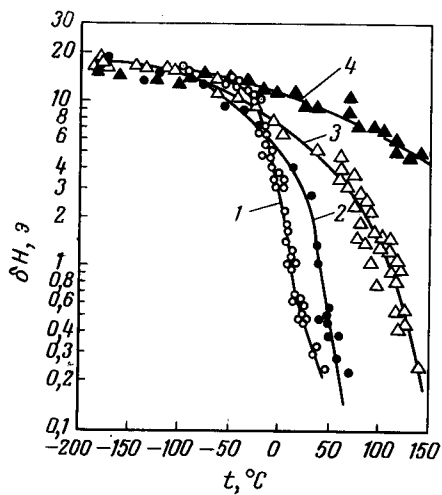


Рис. 140.
Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР полиэтилена от температуры ⁶⁴⁷:
1 — необлученный полимер; 2, 3, 4 — облученные $1.8 \cdot 10^{18}$, $3.8 \cdot 10^{18}$ и $14.9 \cdot 10^{18}$ нейтронов/см² соответственно.

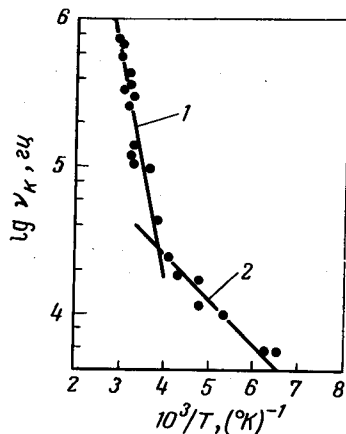


Рис. 141.
Зависимость частоты корреляции (ν_K) от обратной температуры ($1/T$) для полиэтилена, облученного в реакторе потоком 1.8×10^{18} нейтронов/см²:
1 — $E = 1.4$ ккал/моль;
2 — $E = 7.4$ ккал/моль.

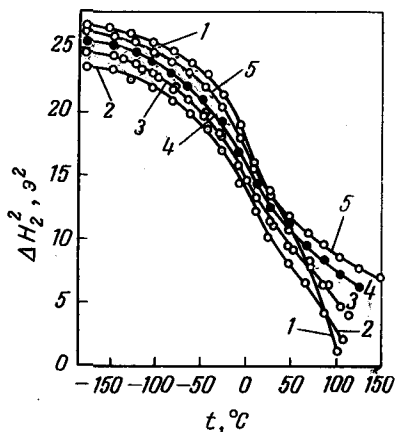


Рис. 142.
Зависимость второго момента линии (ΔH^2) спектра ЯМР полиэтилена низкой плотности от температуры после облучения в ядерном реакторе разным потоком нейтронов ³¹³:
1 — необлученный полимер; 2 — облученный $0.25 \cdot 10^{18}$; 3 — $0.6 \cdot 10^{18}$; 4 — $1.3 \cdot 10^{18}$; 5 — $2.8 \cdot 10^{18}$ нейтронов/см².

в работе Кессениха с сотрудниками ⁶¹. Как видно из рис. 143, после облучения почти полностью исчезает широкая компонента линии.

Фудзивара ³⁰⁰ наблюдал действие на полиэтилен интенсивного пучка дейтронов, ускоренного в циклотроне. Облучаемые пленки сильно изменились: теряли 2% водорода, прибавляли в массу 1% вследствие окисления, температура размягчения поднималась от 105 до 300 °С. Изменение второго момента линии ЯМР с температурой для исходных и облученных пленок полиэтилена показано на рис. 144.

Второй момент линии ЯМР облученного полимера становится меньше, чем у исходной пленки при низких температурах съемки, но больше — при высоких температурах. Это также можно объяснить разрушением кристаллитов и образованием поперечных сшивок между цепями.

Облучение сильно сказывается и на величине времен релаксации. Было обнаружено изменение формы кривой $T_1 = F(1/T)$, происшедшее в результате облучения полиэтилена высокой плотности электронами с энергией 1.5 Мэв ⁴⁰⁵. Вследствие образования поперечных сшивок высокотемпературный минимум T_1 , отвечающий движениям молекул в кристаллических областях, делается более плоским и при больших дозах облучения исчезает. Значения T_1 облученных полимеров практически не изменялись после отжига; автор считает, что образующиеся в условиях облучения свободные радикалы существенно не влияют на процесс спин-решеточной релаксации.

К противоположному выводу пришел Комаки с сотрудниками ⁴¹⁵, наблюдавший уменьшение T_1 поли-



Рис. 143.
Изменение формы линии спектра ЯМР полиэтилена после облучения быстрыми нейтронами (спектр снят при комнатной температуре) ⁶¹:
а — необлученный полимер; б — облученный $7 \cdot 10^{17}$ нейтронов/см².

этилена вследствие влияния парамагнитных центров — радикалов аллильного типа, образующихся при облучении полимера γ -лучами ^{60}Co в вакууме дозой до 10^8 р. При термической обработке радикалы гибнут, и T_1 возвращалось к прежнему значению. Возможно, что расхождение между результатами этих двух работ объясняется разными условиями облучения.

Теоретический расчет T_1 для облученного полимера, в цепи которого имеются локальные парамагнитные центры, проведен в работе Буишвили и Кессениха³⁰. Рассчитанные значения T_1 в области температур жидкого гелия удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, полученными⁶¹ при изучении влияния парамагнитных центров, делокализованных по линейной цепочке полиэтилена, облученного быстрыми нейтронами, на спин-решеточную релаксацию.

При изучении облученного полипропилена были использованы для одних и тех же образцов методы ЯМР и ЭПР^{332, 335}. Спектры ЯМР изотактического полипропилена были сняты в широком температурном интервале от -196 до $+102$ °C. На кривых зависимости ширины и второго момента линии от температуры имеются два спада. Первый спад, вблизи температуры кипения азота, связан с началом вращения метиль-

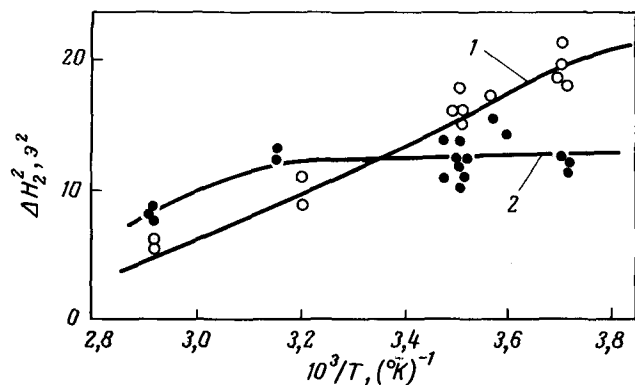


Рис. 144.

Зависимость второго момента линии (ΔH_2^2) спектра ЯМР полиэтилена от обратной температуры ($1/T$)³⁰⁰:

1 — необлученный полимер; 2 — облученный потоком дейтронов.

ных групп. Облучение полипропилена в реакторе потоком до $1,4 \cdot 10^{19}$ нейтронов/см² не влияет на этот переход в полимере. В интервале температур от -13 до $+17$ °C наблюдается второй спад на кривых, обусловленный движением сегментов цепей полимера. При малых дозах облучения второй переход в полимере сдвигается в сторону низких температур вследствие возникновения дефектов в решетке. Большие дозы нейтронов вызывают образование большого числа поперечных связей, подвижность цепей сильно уменьшается, и второй переход в полимере сдвигается в сторону высоких температур. Одновременно наблюдается уменьшение ширины линии ЭПР, что указывает на рост длины систем сопряженных связей.

Изменение характера зависимости $\delta H = F(T)$ и $\Delta H_2^2 = F(T)$ для полипропилена при облучении его в реакторе, обусловленное уменьшением степени кристалличности и образованием поперечных сшивок, описано также в работе²²⁶.

Облучение пленок политетрафторэтилена пучком ускоренных дейтронов в вакууме приводит к уширению линии ЯМР⁴²⁸. Автор считает, что затруднение движений в полимере обусловлено образованием двойных связей, циклов и поперечных сшивок. Бургет и Шаха²²⁰ также обнаружили полтора-кратное увеличение ширины линии ЯМР тефлона после облучения нейтронами в течение 5 ч при общем потоке $1,8 \cdot 10^{16}$ нейтронов/см².

При облучении γ -лучами пленок поливинилового спирта²⁹⁸ при дозе, меньшей чем критическая, наблюдается уменьшение второго момента линии ЯМР и степени кристалличности $\epsilon_{\text{ЯМР}}$ полимера; дозы, большие критической, вызывают возрастание ΔH_2^2 и увеличение доли широкой компоненты в сигнале ЯМР. Критическая доза равна ≈ 1 Мрад и меняется при изменении условий облучения и мощности дозы. Образец, помещенный в канал ядерного реактора, подвергается одновременному действию потока тепловых нейтронов и γ -лучей. Отношение доз обоих типов облучения зависит от положения образца в реакторе. Варьируя условия облучения, удалось установить²⁹⁹, что изменение молекулярного веса поливинилового спирта обусловлено лишь действием γ -лучей. Тепловые нейтроны, не влияя существенно на степень полимеризации, значительно уменьшают относительную интенсивность широкой компоненты линии ЯМР.

Большое влияние мощности дозы на характер действия облучения на полимеры отмечают также Лёше^{445, 447, 448} и Прижборовский⁵⁷⁵. Длительное, в течение до 5 месяцев,

облучение полиамидов от небольшого источника (30 мк радиа), при котором общее поглощение равнялось 10^{16} квантов, приводит к резкому уменьшению второго момента линии ЯМР: от 14–16 э² до 0,07 э² при комнатной температуре. По-видимому, при малой мощности облучения почти не образуются поперечные сшивки, так как очень мала вероятность одновременного действия двух квантов на две соседние цепи в полимере. Значительное изменение второго момента после длительного действия на полимер облучения малой мощности представляет интерес и может быть использовано в дозиметрии.

Большие изменения в форме линии ЯМР при облучении обнаружены Карповым, Померанцевым и Сергеевым⁵⁷ для синтетических каучуков СКБ (полибутадиена с содержанием 60–70% структур 1,2) и СКД (полибутадиена с содержанием 90–95% структур 1,4). Исходные образцы давали узкую линию шириной $\delta H \approx 0,2$ э. При γ -облучении от источника ⁶⁰Со появляется широкая компонента линии с $\delta H \approx 9,2$ э (рис. 145). С увеличением длительности облучения интенсивность широкой компоненты возрастает, а узкой — уменьшается. Очевидно, в облученном образце каучука имеется два сорта протонов: «подвижные» с частотой корреляции $\nu_k = 10^5 \div 10^6$ гц и «заторможенные» — с $\nu_k = 10 \div 10^2$ гц. В результате радиационного сшивания происходит «перекачка»

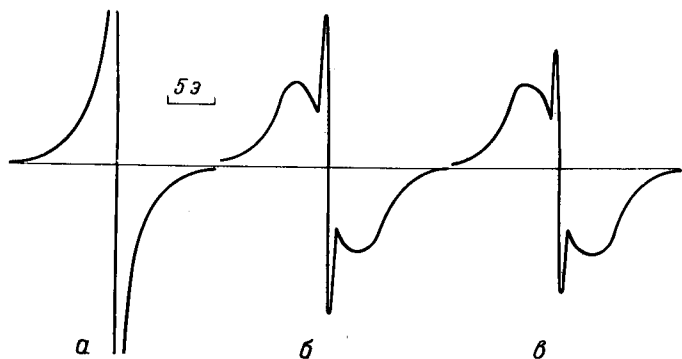


Рис. 145.

Спектры ЯМР каучука СКБ после γ -облучения в разных дозах на воздухе⁵⁷:

а — 50 Мрад (приведена часть спектра); б — 150 Мрад;
в — 300 Мрад.

протонов из первого состояния во второе, минуя состояние протонов, обладающих промежуточной частотой корреляции $10^2 \div 10^3$ гц. Квантовый выход этого процесса равен $(2 \div 3) \cdot 10^3$ заторможенных протонов на 100 эв. Сравнение этой величины с данными по кинетике роста вулканизационной сетки в каучуках при облучении⁴⁰ показывает, что появление одной сшивки вызывает торможение 200–300 протонов или 50–70 бутадиеновых звеньев. Облучение тормозит движение протонов в каучуке сильнее, чем вулканизация серой³³⁹. Авторы объясняют это тем, что потенциальный барьер вращения вокруг связей С — С значительно больше, чем вокруг С — S.

В полиизобутилене под действием облучения идет деструкция — разрыв цепей полимера. При этом, как показали Сергеев и Карпов¹⁰⁶, ширина линии ЯМР (δH) уменьшается от 0,4 до 0,1 э (применялись очень большие дозы γ -облучения — до 240 Мрад). Однако уменьшение δH не так велико, как можно было ожидать, судя по резкому уменьшению молекулярного веса. По-видимому, «микровязкость» падает мало: несмотря на деструкцию, сохраняется перепутанность цепей, и характер движения сегментов меняется мало.

При облучении полидиметилсилоксанов потоком электронов³⁶⁶ дозой до 600 Мфэр ширина и второй момент линии ЯМР при низкой температуре не меняются. Очевидно, образование даже большого числа поперечных связей — до 1 связи на 5 мономерных звеньев — существенно не влияет на структуру полимера. Ширина линии при комнатной температуре у облученных образцов больше, чем у исходных. Энергия активации молекулярного движения, рассчитанная по температурной зависимости ширины линии ЯМР, уменьшается при облучении. Полученные результаты объясняются возрастанием локальной вязкости полимера.

Метод ЯМР применялся при изучении действия облучения на целлюлозу⁶⁶⁸ и полиметилметакрилат⁵⁷⁷. Померанцев с сотрудниками⁹⁵ по спектрам ЯМР высокого разрешения обнаружили образование CF_3 -групп при γ -облучении перфтороктадиена и перфтордодекадиена.

В облученных полимерах образуются свободные радикалы, и можно наблюдать одновременно электронный парамагнитный резонанс и ядерный магнитный резонанс. При насыщении электронных переходов интенсивность сигнала ЯМР увеличивается (эффект Оверхаузера). Это явление используется для получения поляризованных протонных мишеней и для изучения свойств облученных полимеров^{61, 78, 219, 344}.

ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИИ И ДРУГИХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИМЕРАХ ¹¹⁵

При изучении старения полимерных материалов под влиянием высокой температуры, кислорода воздуха и других факторов метод ЯМР может использоваться как для идентификации и количественного определения образующихся низкомолекулярных продуктов (см., например 150, 275, 288, 294, 656, 702), так и, главным образом, для оценки изменений в полимере при деструкции.

В работе ⁹⁰ снят ряд спектров ЯМР полипропилена, подвергавшегося термоокислительной деструкции. Методом линейных анаморфоз линии ЯМР были разделены на две компоненты — широкую и узкую. Обнаружено, что отношение числа «жестких» протонов к общему числу протонов падает в ходе деструкции. Ширина узкой компоненты сигнала в процессе деструкции уменьшается, а ширина широкой компоненты сохраняется неизменной (рис. 146). На этом основании делается вывод, что в аморфной фазе полипропилена окисление идет значительно быстрее, чем в кристаллической.

При изучении термической деструкции поликарбоната ⁶⁵, проводившейся в вакууме при 500 °С, были сняты спектры ЯМР исходного полимера и остатка после деструкции в широком интервале температур. Сравнение кривых температурной зависимости ширины линий обоих образцов (рис. 147) показывает, что для твердого остатка после деструкции сужение линии в области от —150 до —50 °С, обусловленное вращением СН₃-групп, выражено гораздо слабее, чем в исходном полимере. При всех температурах выше чем —100 °С деструктированный образец дает более широкую линию ЯМР; сужение линии не происходит вплоть до 210 °С. Изменение кривой $\delta H = f(t)$ показывает, что в полимере резко уменьшается число метильных групп и возрастает жесткость структуры (по-видимому, за счет образования полифенильных структур). Еще нагляднее уменьшение числа СН₃-групп в поликарбонате проявляется в изменении формы линии ЯМР при температуре —196 °С. После деструкции исчезает характерная для полимеров с СН₃-группами линия с внешними экстремумами

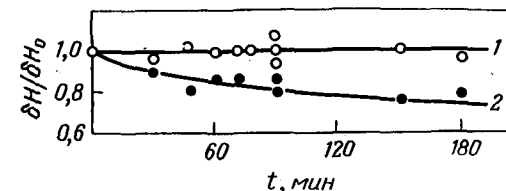


Рис. 146.

Зависимость ширины широкой (1) и узкой (2) компонент линии (δH) спектра ЯМР полипропилена от длительности окислительной деструкции ⁹⁰.

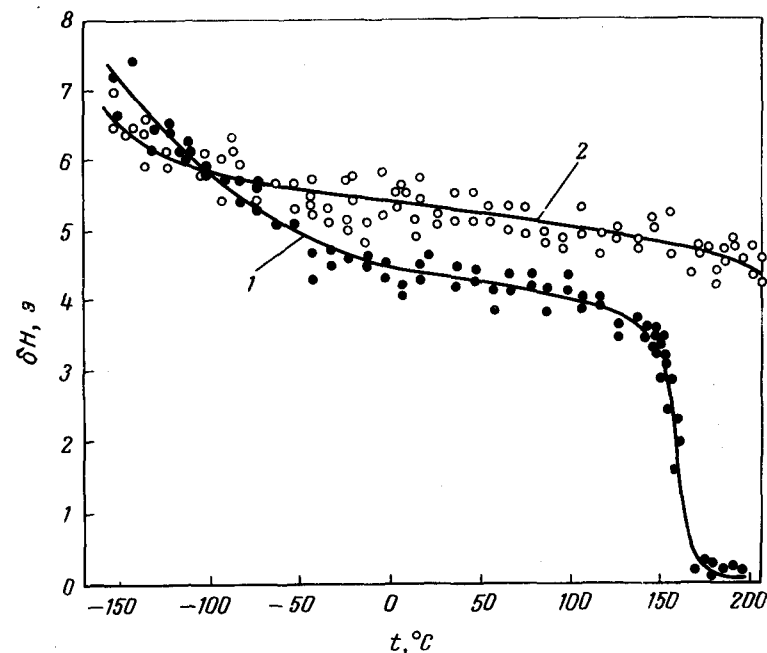


Рис. 147.

Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР поликарбоната от температуры ⁶⁵:

1 — исходный полимер; 2 — после термической деструкции, проведенной в течение 1 ч при 500 °С в вакууме.

(рис. 148). Выводы, сделанные по спектрам ЯМР, подтверждаются анализом газообразных продуктов пиролиза и данными ИК-спектроскопии.

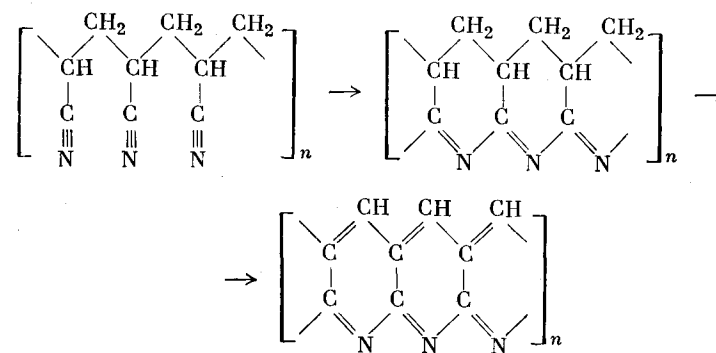
При термоокислительной деструкции полиамидной пленки⁸⁹ наблюдается уменьшение ширины и второго момента линии ЯМР в интервале температур от -120 до $+140$ °С, что свидетельствует о разрыхлении структуры и увеличении подвижности молекулярных цепей. При температуре выше 80 °С линия ЯМР полиамидной пленки состоит из двух компонент — широкой и узкой. У образца, подвергнутого термоокислительной деструкции, узкая компонента появляется при более низкой температуре и более интенсивна, чем у исходного (рис. 149), что также подтверждает разрыхление структуры. Очевидно, в условиях, при которых проводилась деструкция, преобладает влияние процесса разрыва цепей, а не образования межмолекулярных и внутримолекулярных связей, как в рассмотренном выше случае термической деструкции поликарбоната.

При окислении каучуков вследствие процессов структурирования наблюдается уменьшение амплитуды сигнала ЯМР. В ряде сообщений Залукаева с сотрудниками^{31, 47-49, 51, 52} показана возможность применения метода ЯМР для изучения кинетики процесса структурирования и для оценки эффективности ингибиторов. Отмечается, что метод ЯМР более чувствителен, чем объемный метод изучения окисления каучуков.

При ультрафиолетовом окислении натурального каучука на воздухе амплитуда сигнала несколько возрастает, а спин-решеточное время релаксации T_1 уменьшается⁵⁷⁶. Автор объясняет полученные результаты наложением двух процессов: образования поперечных связей, ведущего к уменьшению

подвижности метильных групп, и образования низкомолекулярных продуктов, дающих интенсивную узкую линию ЯМР.

Маклаков и Пименов⁸⁵ изучали термическую деструкцию полиакрилонитрила в вакууме. Оказалось, что после пиролиза второй момент линии ЯМР уменьшается в области низких температур и растет в области высоких температур. Изменение второго момента ЯМР удовлетворительно объясняется схемой процесса:



К работам по изучению деструкции примыкают исследования стабилизации полимеров. Была обнаружена^{224, 225, 500} корреляция в ряду стабилизаторов — эфиров целлюлозы — замещенных 2-оксибензофенонов — между величиной химического сдвига сигнала протонов гидроксильной группы в спектре ЯМР стабилизатора и временем, в течение которого стабилизированный образец сохраняет 75% прочности при действии УФ-облучения в везерометре. Авторы считают, что как эффективность стабилизатора, так и химический сдвиг сигнала гидроксильной группы зависят от прочности внутримолекулярной водородной связи

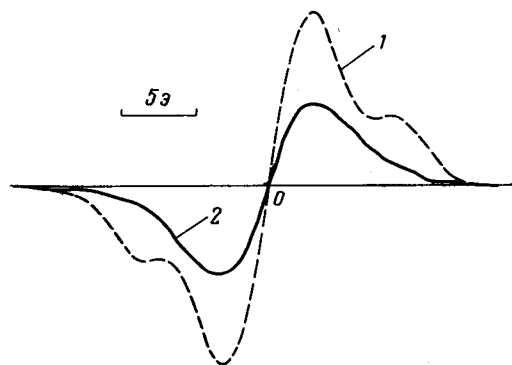
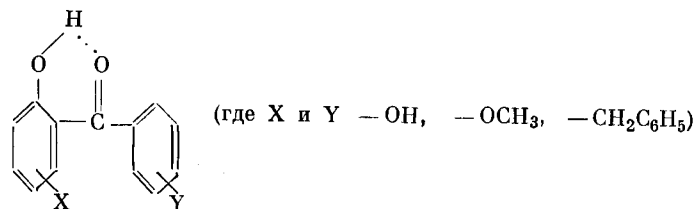


Рис. 148.
Линия спектра ЯМР поликарбоната, снятого при -196 °С⁶⁵:
1 — исходный полимер;
2 — после термической деструкции, проведенной в течение 1 ч при 500 °С в вакууме.

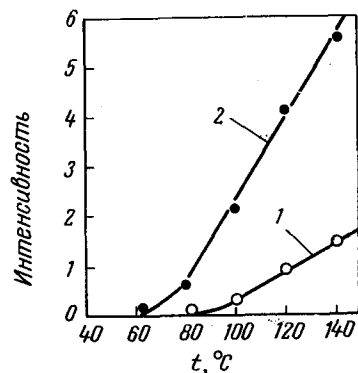


Рис. 149.

Зависимость интенсивности (в условных единицах) узкой компоненты линии спектра ЯМР полиамидной пленки от температуры⁸⁹:

1 — исходная пленка; 2 — после термоокислительной деструкции, проведенной в течение 2 ч при 210 °C.

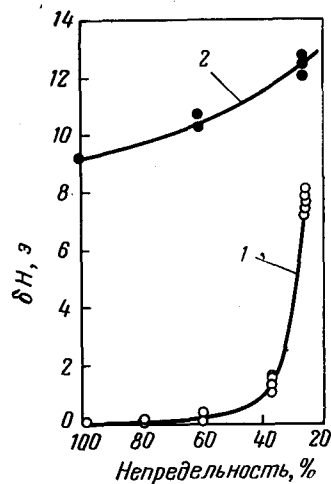


Рис. 150.

Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР циклизованного натурального каучука от величины остаточной непредельности¹²⁵:

1 — при комнатной температуре; 2 — при -196 °C.

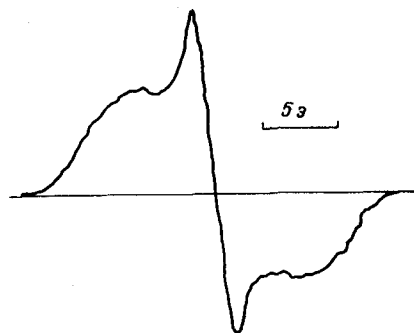


Рис. 151.

Линия спектра ЯМР частично циклизованного натурального каучука с остаточной непредельностью 36%¹²⁵.

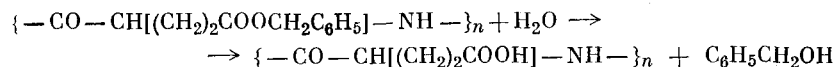
и предлагают использовать метод ЯМР для предварительной оценки стабилизирующего действия вновь синтезируемых препаратов взамен весьма длительных испытаний на старение.

Метод ЯМР применялся при выяснении механизма и кинетики реакций полимеров в блоке и в растворе. В работе¹²⁵ изучен процесс циклизации натурального каучука, проходящий в среде декалин — фенол при температуре 180 °C с пятиокисью фосфора в качестве катализатора. Отбирались пробы с разной остаточной непредельностью (с разным содержанием двойных связей) и снимались спектры ЯМР при температурах от -196 до +120 °C. Исходный натуральный каучук дает при комнатной температуре узкую линию ($\delta H \approx 0,09$ э). На начальной стадии циклизации форма линии не меняется и ширина возрастает лишь незначительно (рис. 150), при остаточной непредельности менее 50% наблюдается резкое увеличение ширины линии. По-видимому, на ранней стадии процесса образуются моноциклические структуры, существенно не уменьшающие подвижности макромолекул, а при большой глубине циклизации — конденсированные полициклические структуры с малой подвижностью при комнатной температуре. Образец с остаточной непредельностью 36% дает двухкомпонентную линию ЯМР (рис. 151). Циклизованный каучук остается рентгеноаморфным, и широкую компоненту линии ЯМР можно приписать лишь областям полимера, где циклизация прошла глубже.

На рис. 152 показано изменение ширины линий с температурой. В области низких температур наблюдается медленное уменьшение ширины линии, обусловленное движением метильных групп, а затем линия быстро сужается вследствие начала движения сегментов макромолекул. Температура быстрого сужения равна $-63 \div -43$ °C для частично циклизованного каучука со степенью непредельности 60% и $37 \div 77$ °C для полностью циклизованного (степень непредельности 25%). Для низкомолекулярного циклизованного каучука кривая $\delta H = f(t)$ занимает промежуточное положение. Очевидно, и при циклизации так же, как и при вулканизации, еще сохраняется возможность молекулярного движения достаточно больших участков цепей, но вследствие большей величины энергии активации подвижность, отличаемая в спектре ЯМР, наблюдается лишь при высокой температуре. Спектры ЯМР высокого разрешения^{153, 317-320} (наряду с инфракрасными спектрами) использовались также при выяснении механизма циклизации, циклогидрохлорирования и гидрохлорирования каучуков.

Абрамова, Баженов и Шульгин^{6, 8} успешно применили метод ЯМР для изучения структурных изменений целлюлозных волокон в технологических процессах.

Анализ спектров ЯМР высокого разрешения дает возможность изучать химические реакции в растворе полимеров. Интересные результаты были получены Волькенштейном с сотрудниками^{33, 34} при изучении химических реакций поли- γ -бензил-*L*-глутамата (ПБГ) с трифторуксусной кислотой в бензоле. Если трифторуксусную кислоту прибавлять к бензольному раствору ПБГ, то при концентрации кислоты более 80% наблюдается помутнение раствора. Оказалось, что после того как молекулы ПБГ перешли из жесткой спиралевидной формы в форму статистически свернутых клубков, идет гидролиз ПБГ примесной водой



Возникающая в результате гидролиза поли-*L*-глутаминовая кислота остается в растворе, а бензиловый спирт и

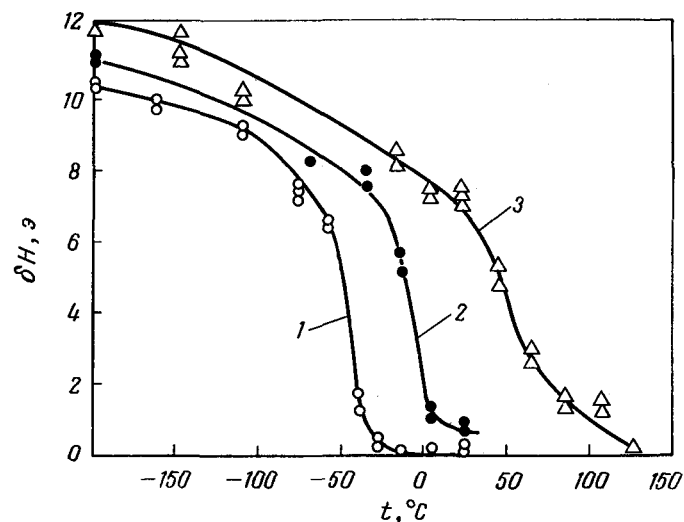
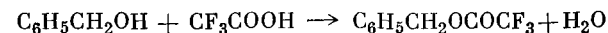


Рис. 152.
Зависимость ширины линии (δH) спектра ЯМР циклизованного каучука от температуры¹²⁵.
1 — каучук с неопределенностью 60%; 2, 3 — низкомолекулярный и высокомолекулярный каучук с неопределенностью 25%.

трифторуксусная кислота образуют сложный эфир, взвешенный в вязком растворе:



Как видно из рис. 153, спектр продуктов реакции (а) является суммой снятых порознь спектров ЯМР бензилового эфира трифторуксусной кислоты (б) и поли-*L*-глутаминовой кислоты (в), что доказывает правильность предложенного механизма реакции.

Ценная информация может быть получена из спектров ЯМР систем ионообменная смола — растворитель^{325, 326} (рис. 154). По величине химических сдвигов, ширине и интенсивности сигналов можно сделать выводы о степени подвижности противоионов и сорбированной смолой воды, определить концентрации компонентов во внутренней и внешней фазе, рассчитать коэффициенты распределения между смолой и фазами для смешанного растворителя, коэффициенты селективности и т. д.

Котин и Нагасавва⁴²¹ по спектру ЯМР растворов полистиролсульфоновой кислоты оценили степень ионизации. Показано, что «истинная» степень ионизации близка к единице, в то

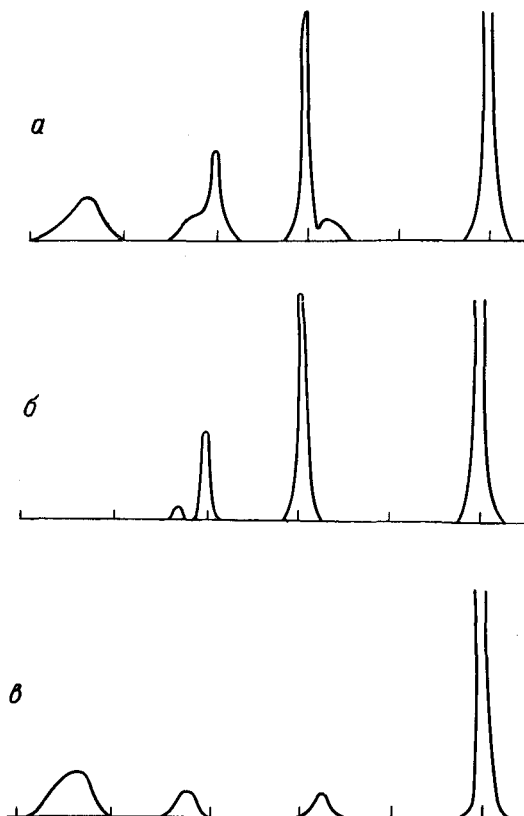


Рис. 153.
Спектры ЯМР растворов в трифторуксусной кислоте³³:
а — полибензилглутамата;
б — бензилового эфира трифторуксусной кислоты;
в — полиглутаминовой кислоты.

время как кажущееся значение, определенное потенциометрическим методом, меньше 0,5 вследствие электростатического взаимодействия между водородными ионами и полиионами в растворе.

Метод ЯМР высокого разрешения использовался также при изучении реакций протонного обмена между полиакриламидом и молекулами воды в растворе²⁰³, денатурации белков⁴⁵⁰, реакций образования пептидных связей²⁹⁵ и образования водородных связей²¹⁸ в растворах полимеров, реакций фотохлорирования полиметилметакрилата⁵⁴³, maleиновое-фумаровой изомеризации в ненасыщенных полиэфирах²⁵⁹ и др.

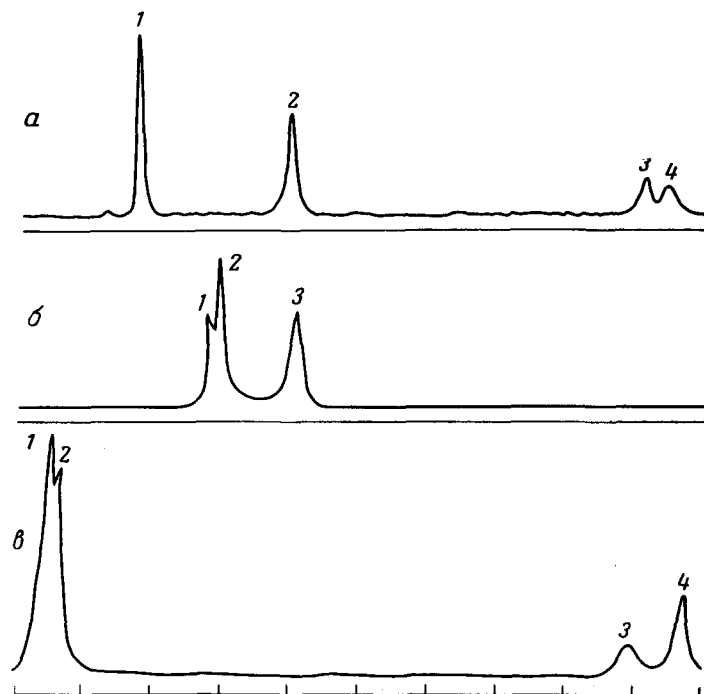


Рис. 154.

Спектры ЯМР ионообменной смолы — сульфированного полистиролдивинилбензола³²⁵:

a — смола в Н-форме, набухшая в 5%-ном водном растворе *трет*-бутанола (пики: 1 — вода в смоле; 2 — внешняя вода; 3 — внешний бутанол; 4 — бутанол в смоле); *б* — смола в Н-форме, набухшая в воде (1, 2 — вода в смоле; 3 — внешняя вода); *в* — смола в $N(CH_3)_4^+$ -форме, набухшая в водном растворе $N(CH_3)_4Cl$ (1 — внешняя вода; 2 — вода в смоле; 3 — внешний $N(CH_3)_4^+$; 4 — $N(CH_3)_4^+$ в смоле).

1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ.....301

2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ.....310

Глава шестая

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ

При анализе двухфазных систем методом ЯМР могут встретиться два случая:

- 1) в двух фазах имеются разные ядра, например в одной фазе ^1H , а в другой ^{19}F ;
- 2) ядра, одинаковые в обеих фазах.

Первый случай наиболее прост. Можно получить сигнал ЯМР от каждой фазы в отдельности, и задача сводится к определению числа резонирующих ядер N по интенсивности сигнала. Как было показано в гл. I (см. стр. 54), интегральная интенсивность линии поглощения ЯМР пропорциональна числу ядер. Коэффициент пропорциональности можно было бы определить, записав в тех же условиях линию ЯМР эталонного образца. Однако вследствие влияния насыщения, а также влияния свойств образца на чувствительность спектрометра (при работе с автодинным датчиком), влияния формы образца и других погрешностей точность определения была бы невысокой. Практически лучшие результаты дает расчет по калибровочной кривой зависимости амплитуды сигнала от концентрации, для построения которой снимают спектры ряда эталонных образцов, близких по составу к исследуемому.

Остроумный метод количественного анализа, идея которого напоминает способ точного взвешивания на неравноплечих весах, разработали Бородин и Скрипов²⁵. В контур генератора прибора включают последовательно две радиочастотные катушки с образцами. Одна из проб содержит исследуемое вещество И, а другая — эталон Э_1 . Определяют отношение амплитуд сигналов $A_{\text{И}}/A_{\text{Э}_1}$. Затем вместо исследуемого вещества ставят второй эталон Э_2 с известной концентрацией $C_{\text{Э}_2}$ и измеряют отношение амплитуд сигналов $A_{\text{Э}_1}/A_{\text{Э}_2}$. Концентрация в исследуемом образце определяется формулой

$$C_{\text{И}} = C_{\text{Э}_2} \left(\frac{A_{\text{И}}}{A_{\text{Э}_1}} \right) \left(\frac{A_{\text{Э}_1}}{A_{\text{Э}_2}} \right) \quad (\text{VI-1})$$

Применение этого метода исключает ошибки, обусловленные неоднородностью поля и возможным изменением режима работы

спектрометра. При определении водородсодержащих примесей в соединениях типа $C_4F_6Cl_2$ была достигнута чувствительность 0,01 вес. % и точность определения около 10% от определяемой величины.

Если в обеих фазах содержатся одинаковые ядра, то анализ может быть сделан по спектру ЯМР высокого разрешения (см. ниже), а для образцов, дающих широкие линии (полимеры в блоке), — лишь в том случае, когда получается линия сложной формы, которую можно разделить на две компоненты.

Для определения состава системы делят сложную линию ЯМР системы на две компоненты, для каждой из них рассчитывают первый момент и находят их отношение. При этом делают следующие допущения:

1) принимают, что линия ЯМР системы представляет собой сумму линий отдельных компонент;

2) предполагают, что линию сложной формы можно разделить на составляющие ее компоненты однозначно.

В работе ¹¹¹ экспериментально проверена аддитивность при записи линии двухфазных систем и рассмотрены условия, определяющие возможность разделения сложной линии. На рис. 155 показано, что при съемке на ЯМР-спектрометре ЦЛА достаточно хорошо соблюдается аддитивность. Линия составного образца практически совпадает с суммой линий составляющих, снятых порознь. На рис. 156 приведены типичные формы линий ЯМР, встречающиеся в двухфазных системах. Уверенное разделение линии возможно лишь в том случае, когда она имеет форму, как на рис. 156, б, т. е. на кривой производной функции поглощения имеется два максимума (линии такой формы были приведены ранее, стр. 161). В противном случае приходится применять специальные приемы (стр. 167), и разделение в известной степени произвольно.

Форма сложной линии зависит от отношения ширины линий каждой фазы $\delta H_{\text{шир}}/\delta H_{\text{узк}}$ и от отношения числа ядер в фазе, в которой подвижность больше (линия уже), к общему числу ядер $N_{\text{узк}}/(N_{\text{шир}} + N_{\text{узк}})$. Кривые 1—4 на рис. 157 ограничивают слева область значений параметров, при которых получается производная с двумя максимумами для гауссовой и лоренцевой форм отдельных компонент. Эта область ограничена также справа — кривыми 5 и 6. Если значение $\delta H_{\text{шир}}/\delta H_{\text{узк}}$ больше, чем отвечающее линии 5, то при отношении сигнал/шум = 50 для узкой компоненты широкую компоненту уже не видно из-за шума прибора и получается линия, как на рис. 156, г.

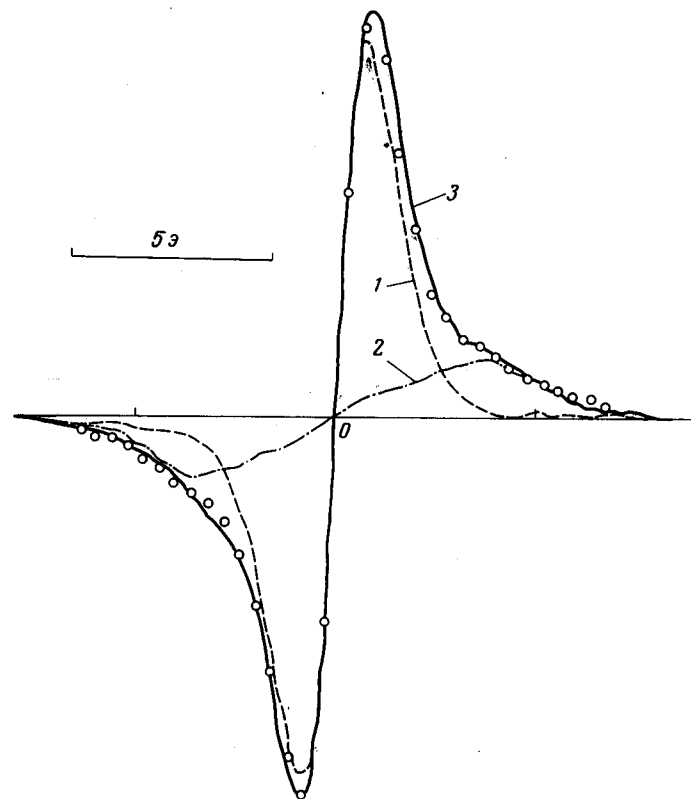


Рис. 155.

Проверка аддитивности линий ядер фтора в спектре ЯМР фторкаучука и в спектре ЯМР фтористого кальция ¹¹¹:

1 — линия ЯМР фторкаучука; 2 — линия ЯМР фтористого кальция; 3 — линия образца из смеси фторкаучука и фтористого кальция; точки — сумма кривых 1 и 2.

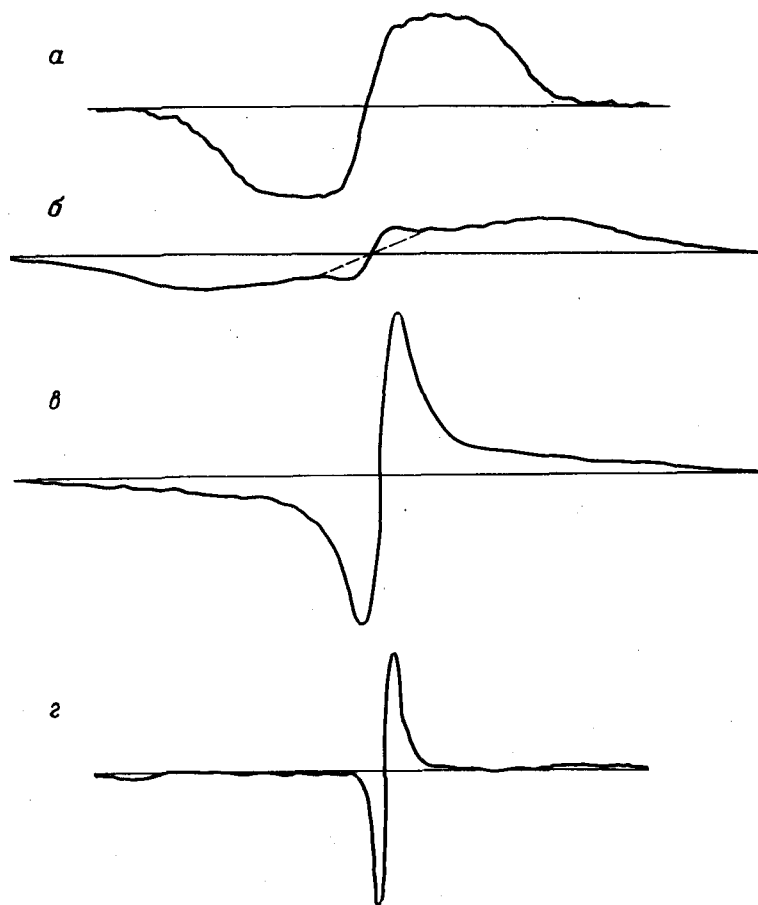


Рис. 156.

Линии спектра ЯМР двухфазных систем III:

а — частично циклизованный каучук, при -19°C ; б — капрон с влажностью 1,7%, при 20°C ; в — полипропилен, при 30°C ; г — смесь 350 мг полиэтилентерфталата и 12 мг натурального каучука, при 20°C .

Рис. 157.

Рассчитанные границы области значений параметров, в которой получается сложная линия спектра ЯМР с двумя максимумами III:

1 — две гауссовы линии; 2 — узкая линия — гауссова, широкая — лоренцева; 3 — узкая линия — лоренцева, широкая — гауссова; 4 — две лоренцевы линии; 5 — отношение сигнал/шум = 50; 6 — отношение сигнал/шум = 100.

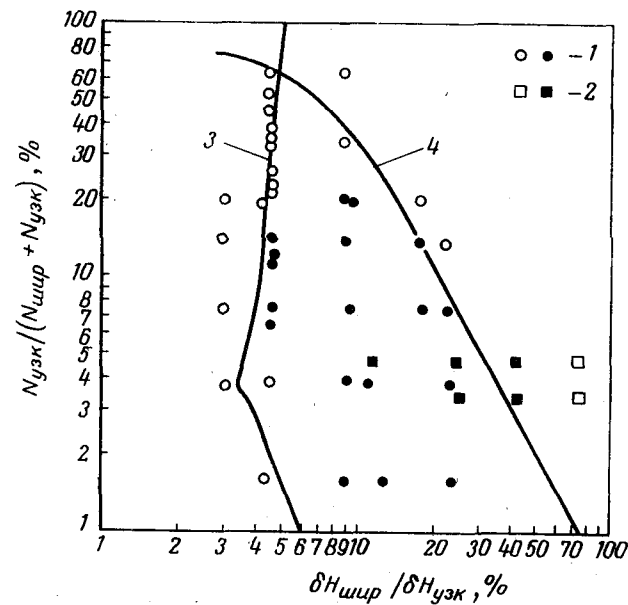
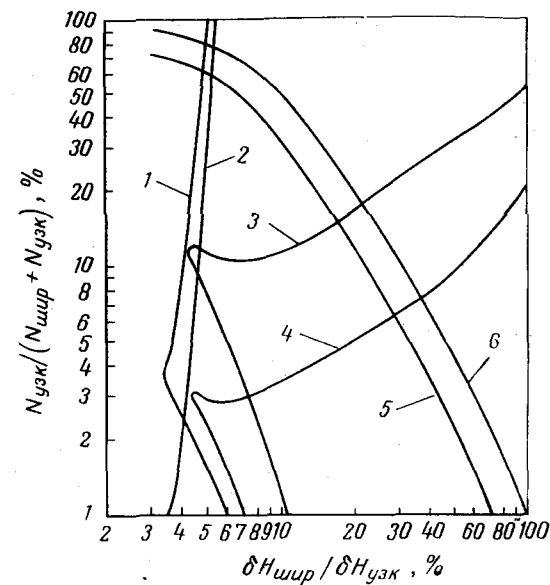


Рис. 158.

Зависимость формы линий спектров ЯМР модельных систем от состава и от отношения ширины линий III:

1 — линия спектра ЯМР смеси фторкаучука и фтористого кальция; 2 — линии Н-спектра смеси натурального каучука и полиэтилентерфталата; 3 — рассчитанная граница для гауссовых линий; 4 — рассчитанная граница для отношения сигнал/шум=50; черные точки — отвечают получению линий с двумя максимумами.

Эксперимент на модельных системах подтверждает наличие ограниченной области, в которой получается кривая производной с двумя максимумами (рис. 158). Если форма узкой компоненты линии близка к гауссовой, то ориентировочные предельные значения:

$$(3 \div 5) < \frac{\delta H_{\text{шир}}}{\delta H_{\text{узк}}} < \left(\frac{N_{\text{шир}}}{N_{\text{узк}}} \cdot \frac{[\text{сигнал}]}{[\text{шум}]} \right)^{1/2} \quad (\text{VI-2})$$

О сложной двухкомпонентной структуре свидетельствует появление четырех максимумов на кривой второй производной функции поглощения. Как показано в нашей работе¹¹³, область, характерная для двухкомпонентной системы, значительно больше при записи второй производной, чем первой производной. Например, если для гауссовой формы обеих компонент $\delta H_{\text{шир}}/\delta H_{\text{узк}} = 3$, то на кривой первой производной ни при каком составе системы не будет двух максимумов, а на кривой второй производной будет четыре максимума при содержании подвижной фазы от 4 до 50%.

Форма линии ЯМР системы полимер (твердое тело) — низкомолекулярное вещество (жидкость или газ) зависит от степени подвижности молекул низкомолекулярного вещества. Условно можно выделить три возможных варианта:

- 1) жидкость или газ мало связаны с твердой фазой и полностью сохраняют свою подвижность;
- 2) структура низкомолекулярного вещества несколько изменена под влиянием твердого тела и подвижность частично ограничена;
- 3) жидкость или газ прочно связаны с твердым телом.

Все три варианта встречаются в реальных системах, и метод ЯМР позволяет получить данные о составе и взаимодействии фаз в системе.

Если образец состоит из твердого тела и мало связанной с ним жидкости, то кривая поглощения ЯМР, как правило, будет иметь форму, как на рис. 156, в или 156, г. Амплитуда сигнала практически зависит лишь от количества низкомолекулярного вещества в системе, и, пользуясь калибровочным графиком, можно провести количественное определение.

Метод ЯМР использовался для определения влажности растительных продуктов^{32, 73, 278, 617, 672} и особенно удобен для анализа гранулированных материалов⁶¹⁴. Метод определения влагосодержания по кривой поглощения ЯМР обладает рядом преимуществ²⁵⁵: определение занимает не более

нескольких минут, образец не повреждается, метод универсален. Описаны упрощенные приборы для определения влажности методом ЯМР^{73, 590}, выпускаются промышленные ЯМР-спектрометры для быстрого определения влажности⁵⁹¹.

В работах^{79, 119} описан метод определения влажности пластмасс, пресспорошков и наполнителей по амплитуде сигнала ЯМР. Как видно из рис. 159, при возрастании влажности образца капрона увеличивается узкая компонента линии (сигнал протонов воды) и остается практически неизменной широкая линия (сигнал протонов полимера). С помощью калибровочного графика (рис. 160) влажность капрона в области 1—10% определяется с точностью около 0,5%.

Такие же графики построены для пресспорошка, древесной муки и др. При большой влажности амплитуда сигнала пропорциональна содержанию воды в образце. В области малой влажности наблюдаются отклонения от линейности, что объясняется взаимодействием воды с твердым телом. Это взаимодействие ограничивает подвижность молекул воды и приводит к возрастанию ширины линии ЯМР-воды. Это обнаружено для многих систем^{161, 362, 387, 616}.

Когда молекулы низкомолекулярного вещества прочно связаны с полимером, например адсорбированы на его поверхности,

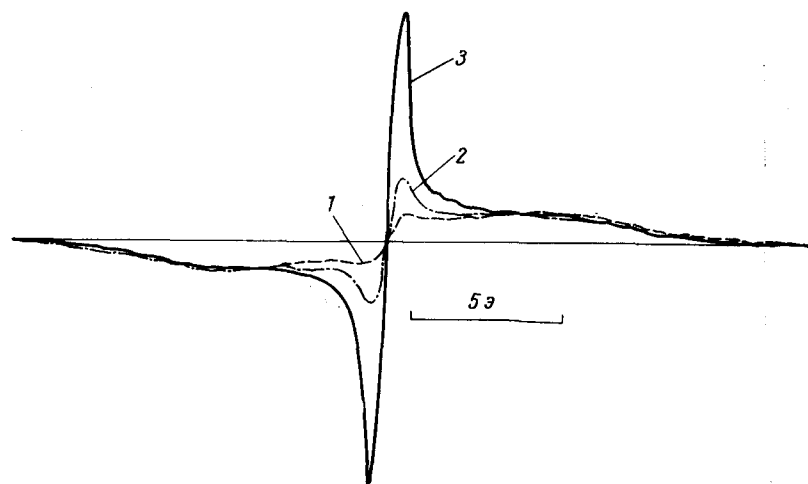


Рис. 159.
Зависимость формы линии спектра ЯМР кордного волокна от влажности¹¹⁹:
1 — влажность 1,8%; 2 — 2,8%; 3 — 4,5%.

и подвижность их резко уменьшена, наблюдается значительное увеличение ширины линии. На рис. 161 изображена зависимость ширины линии адсорбированной на угле и целлюлозе воды от равновесной влажности воздуха ⁶⁸⁰. Видно, что даже при большой величине адсорбции (40% влажности) линия еще остается широкой. Автор сопоставляет форму кривой δH — влажность с формой изотермы адсорбции и приходит к выводу, что на целлюлозе образуются полимолекулярные слои. Измерения ширины и второго момента линии ЯМР вязкозных волокон при изменении влажности от 4 до 8%, проведенные Абрамовой, Баженовым и Шульгиным ⁶, показали, что в этой области содержания воды образуется стабильная структура целлюлозы с молекулами воды.

Дополнительная информация о характере взаимодействия между полимером и адсорбированным на нем низкомолекулярным веществом может быть получена при изучении времен релаксации. Теория ЯМР системы, в которой имеется адсорбционное равновесие ^{183, 481, 748}, указывает, что время релаксации зависит от скорости обмена между свободной и адсорбированной фазами. При медленном обмене остаются два времени спин-решеточной релаксации T_{11} и T_{12} , соответствующих обоим фазам, и процесс релаксации описывается суммой двух экспонент.

При быстром обмене получается одно время релаксации T_1 , причем

$$\frac{1}{T_1} = \frac{p_1}{T_{11}} + \frac{p_2}{T_{12}} \quad (\text{VI-3})$$

где p_1 и p_2 — доли протонов в 1 и 2 фазах.

Аналогичные соотношения справедливы и для спин-спиновой времени релаксации.

По измеренным значениям T_1 и T_2 можно оценить время жизни молекул в адсорбированном состоянии. В системе целлюлоза — вода, изученной методом ЯМР высокого

разрешения ⁵¹⁹ и методом спинового эхо ⁵⁹⁶, обнаружена малая подвижность молекул воды. Среднее время жизни молекулы, воды, адсорбированной на целлюлозе, равно нескольким сотым долям секунды. Анализ зависимости T_1 и T_2 от содержания влаги в волокнах шелка, шерсти и нейлона ⁶¹⁷ показывает, что вода сорбируется не отдельными молекулами, а пучками — по месту активных центров.

По зависимости T_1 и T_2 от состава системы полиамид — вода ³¹⁵ (рис. 162) сделан вывод, что при содержании воды до 0,5% молекулы H_2O прочно связаны с сорбентом. Расстояние Н — Н в сорбированных молекулах уменьшено до 1,3 Å по сравнению с 1,5 Å для свободной воды. По-видимому, сорбционными центрами являются атомы азота. При увеличении влажности от 0,5 до 8% подвижность постепенно возрастает и приближается к подвижности молекул свободной воды.

Рис. 162.

Зависимость времени спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации от состава системы полиамид — вода ³¹⁵: 1, 2 — T_1 для полиамида и для воды; 3, 4 — T_2 для полиамида и для воды.

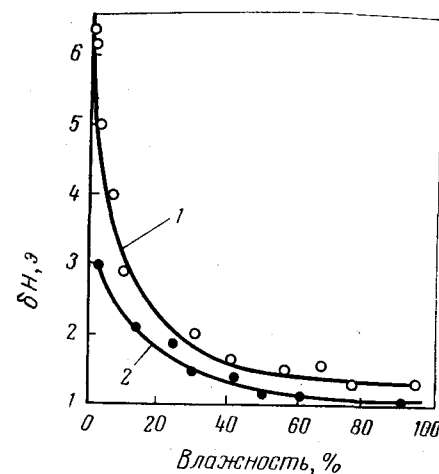


Рис. 161. Зависимость ширины линии протонов спектра ЯМР воды, адсорбированной на целлюлозе (1) и угле (2), от относительной влажности воздуха ⁶⁸⁰.

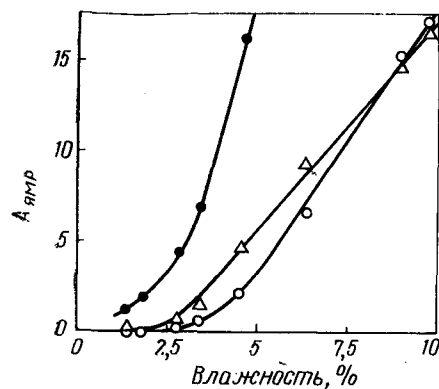
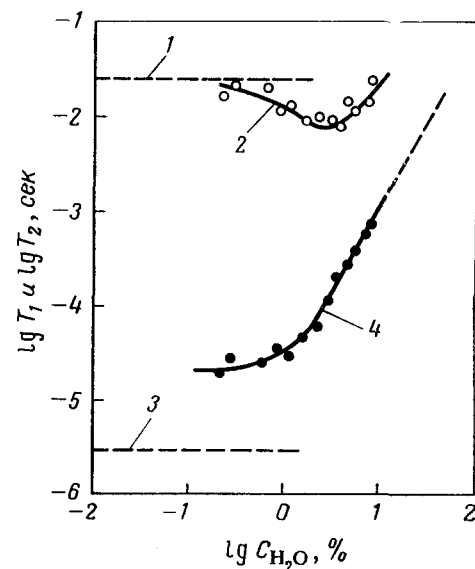


Рис. 160.

Калибровочные кривые для определения влажности по амплитуде сигнала ЯМР (разные кривые относятся к различным условиям съемки) ¹¹⁹.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ

Большие возможности открывает применение в аналитических целях ЯМР высокого разрешения. Этот вопрос детально обсуждается в монографии⁹⁶ и обзорах^{94, 102, 122}; в работах^{395, 547, 712} рассмотрены условия, влияющие на точность результатов. Мы рассмотрим лишь одну типичную для химии полимеров задачу — определение состава сополимеров.

На рис. 163 приведен спектр сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом⁷¹⁶, снятый при температуре 310 °С, т. е. несколько выше температуры плавления кристаллитов. Отношение площадей сигналов CF₃-групп и CF₂-групп отвечает содержанию 9 ± 1,5 мол.% гексафторпропилена. В гл. III был приведен спектр ЯМР высокого разрешения ацетонового раствора сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом (см. стр. 194). Состав сополимера можно определить двумя способами:

1) по отношению интенсивностей (*I*) сигналов CF₃- и CF₂-групп:

$$C_{\text{ВФ}} = \frac{3\sum I_{\text{CF}_2} - 2\sum I_{\text{CF}_3}}{3\sum I_{\text{CF}_3}}$$

где *C*_{ВФ} — содержание винилиденфторида, мол.%.

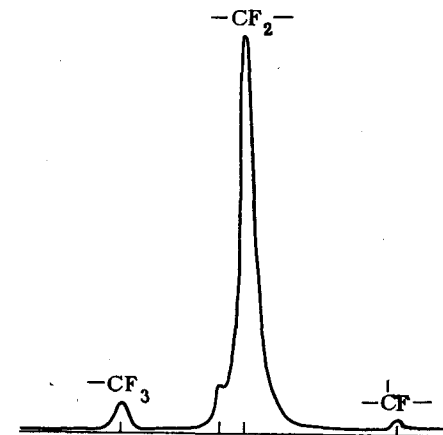
2) по отношению интенсивностей пиков *b/c* или *h/c* (где *b* — пик, отвечающий ядрам фтора в группах С — CF₃*; *c* — группах CH₂CF₂*CH₂CF₂* и *h* — группах CF₂CF₂*CF). Точность определения — 1%.

Кубота и Такамура⁴²⁵ разработали метод определения фенильных и метильных групп в метилфенилсилоксановых полимерах по спектрам ЯМР высокого разрешения растворов этих полимеров в диоксане. Растворитель одновременно является внутренним стандартом для определения интенсивности. Метод дает результаты, близкие к полученным анализом ИК-спектров.

Методы определения состава по спектрам ЯМР высокого разрешения разработаны также для анализа сополимеров

Рис. 163.

Спектр ЯМР сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (9 ± 1,5 мол.%) при 310 °С⁷¹⁶



винилхлорида с винилиденхлоридом²³⁸ (см. стр. 194), бутадиена с изопреном²²⁸ (см. стр. 196), этилена с винилацетатом и с этилакрилатом^{230, 557}, сополимеров диазооксидов с циклическими эфирами⁶⁶³, стирола с бутадиеном^{154, 612} и с метилметакрилатом³⁹⁹, формальдегида с окисью этилена¹⁵⁰, α-метилстирола со стиролом²¹³, изобутилена с пропиленом¹⁸⁶, винилацетата с эфирами ненасыщенных кислот²⁶⁶, для определения кислот и гликолей в полиэфирных смолах⁵⁴⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдрашитов Р. А., Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Хачатуров А. С., Высокомолек. соед., 5, 405 (1963).
2. Абдрашитов Р. А., Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Хачатуров А. С., Высокомолек. соед., 6, 1871 (1964).
3. Абдрашитов Р. А., Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Хачатуров А. С., Тезисы докладов IX конференции ИВС АН СССР, Ленинград, 1962, стр. 34.
4. Абдрашитов Р. А., Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Хачатуров А. С., Тезисы докладов X научной конференции ИВС АН СССР, Ленинград, 1963, стр. 45.
5. Абрагам А., Ядерный магнетизм, Издательство, 1963.
6. Абрамова Е. А., Баженов Н. М., Шульгин Е. И., Тезисы докладов X научной конференции ИВС АН СССР, Ленинград, 1963, стр. 8.

7. Абрамова Е. А., Баженов Н. М., Шульгин Е. И. Хим. волокна, № 2, 33 (1962).
8. Абрамова Е. А., Баженов Н. М., Шульгин Е. И., Хим. волокна, № 4, 51 (1964).
9. Александров Н. В., Теория ядерного магнитного резонанса, Изд. «Наука», 1964.
10. Александров Н. М., Скрипов Ф. И., Усп. физ. наук, 75, 585 (1961).
11. Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Долгопольский И. М., Кольцов А. И., Хачатуров А. С., Тезисы докладов IX конференции ИВС АН СССР, Ленинград, 1962, стр. 35.
12. Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Тезисы докладов X научной конференции ИВС АН СССР, Ленинград, 1963, стр. 5.
13. Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Хачатуров А. С., Высокомолек. соед., 1, 1048 (1959).
14. Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Хачатуров, Высокомолек. соед., 3, 290 (1961).
15. Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Хачатуров А. С., Высокомолек. соед., 5, 1025 (1963).
16. Баженов Н. М., Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Хачатуров А. С., Тезисы докладов IX конференции ИВС АН СССР, Ленинград, 1962, стр. 33.
17. Барони Е. Е., Ксенофонтов В. А., Кучеряев А. Г., Олиферчук Н. Л., Шуандер Ю. А., Ж. структ. хим., 4, 459 (1963).
18. Бартецев Г. М., Лукьянов И. А., Пластмассы, № 12, 46 (1963).
19. Берлин А. А., Усп. хим., 29, 1189 (1960).
20. Берлин А. А., Успехи химии и технологии полимеров. Сборник 2, Госхимиздат, 1957, стр. 13.
21. Бовей, Хим. и технол. полим., № 7, 45 (1965).
22. Бови, Тиерс, Хим. и технол. полим., № 9, 3 (1964).
23. Бородин П. М., Исследование химических смещений и тонкой структуры сигналов ЯМР фтора в ряду его соединений, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1955.
24. Бородин П. М., Никитин М. К., Свептицкий Е. И., Ж. структ. хим., 6, 188 (1965).
25. Бородин П. М., Скрипов Ф. И., Зав. лаб., 29, 164 (1963).
26. Бородин П. М., Скрипов Ф. И., Изв. высш. уч. зав., Радиофизика, 1, № 4, 69 (1958).
27. Бородин П. М., Скрипов Ф. И., Физический сборник Львовского университета, № 3, 78 (1957).
28. Бреслер С. Е., Казбеков Э. И., Саминский Е. М., Суходолова А. Т., Высокомолек. соед., 4, 419 (1962).
29. Бреслер С. Е., Навлова С. А., Финногенов П. Л., Ж. техн. физ., 21, 1061 (1951).
30. Буишвили Л. Л., Кессених А. В., Физ. тверд. тела, 6, 3016 (1964).
31. Бурятина А. С., Залукаев Л. П., Пивнев В. И., Шестакова О. Г., Корбанова З. Н., Резников В. С., Тезисы докладов на конференции по старению и стабилизации полимеров, Москва, 1964, стр. 63.
32. Васильев Б. В., Опучин В. Я., Труды Уральского политехнического института. Сборник 111, Свердловск, 1961, стр. 123.
33. Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Маршаль Ж., Высокомолек. соед., 4, 944 (1962).
34. Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Маршаль Ж., Тезисы докладов IX научной конференции ИВС АН СССР, Ленинград, 1962, стр. 32.
35. Волькенштейн М. В., Кольцов А. И., Хачатуров А. С., Высокомолек. соед., 7, 296 (1965).
36. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б., предисловие к сб. «Физика полимеров», Издательство, 1960.
37. Вольпин М. Е., Дулова В. Г., Курсанов Д. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 4, 727 (1963).
38. Глазков В. И., Высокомолек. соед., 5, 120 (1963).
39. Глазков В. И., ДАН СССР, 142, 387 (1962).
40. Догадкин Б. А., Тарасова З. Н., Каплуков М. Л., Карпов В. Л., Клаузен Н. А., Коллоидн. ж., 20, 258 (1958).
41. Дьячковский Ф. С., Яровицкий П. А., Быстров В. Ф., Высокомолек. соед., 6, 659 (1964).
42. Ермилова Г. А., Урман Я. Г., Слоим И. Я., Пластмассы, № 11, 28 (1964).
43. Жерновой А. И., Латышев Г. Д., Ядерный магнитный резонанс в проточной жидкости, Атомиздат, 1964.
44. Жидомиров Г. М., Цветков Ю. Д., Лебедев Я. С., Ж. структ. хим., 2, 696 (1961).
45. Журков С. Н., Егоров Е. А., Высокомолек. соед., 5, 772 (1963).
46. Журков С. Н., Егоров Е. А., ДАН СССР, 152, 1155 (1963).
47. Залукаев Л. П., Есина Т. И., Моисеев В. В., Пивнев В. И., Тезисы докладов на конференции по старению и стабилизации полимеров, Москва, 1964, стр. 45.
48. Залукаев Л. П., Пивнев В. И., Вестник Совнархоза, Воронеж, № 6, 40 (1962).
49. Залукаев Л. П., Пивнев В. И., Высокомолек. соед., 6, 538 (1964).
50. Залукаев Л. П., Пивнев В. И., Труды лаборатории химии высокомолек. соед., Воронежский университет, вып. 1, Воронеж, 1962, стр. 61.
51. Залукаев Л. П., Пивнев В. И., Тезисы докладов на конференции по старению и стабилизации полимеров, Москва, 1964, стр. 62.

52. Залукаев Л. П., Пивнев В. П., Резников В. С., Шестакова О. Г., Корбанова З. П., Бурягина Л. С., Каучук и резина, № 3, 19 (1964).
53. Зеленов Ю. В., Бартенев Г. М., Высокомолек. соед., 6, 915 (1964).
54. Зеленов Ю. В., Бартенев Г. М., Высокомолек. соед., 6, 1047 (1964).
55. Казарян Л. Г., Урман Я. Г., Ж. структ. хим., 5, 534 (1964).
56. Каргин В. А., Слоппмский Г. Л., Ж. физ. хим., 23, 563 (1949).
57. Карпов В. Л., Померанцев Н. М., Сергеев Н. М., Высокомолек. соед., 5, 100 (1963).
58. Карпов В. Л., Сергеев Н. М., Юркевич В. Г., ДАН СССР, 152, 655 (1963).
59. Кеннеди, Минклер, Уонлесс, Томас, Хим. и технол. полим., № 2, 113 (1964).
60. Кессених А. В., Ядерный магнитный резонанс, Изд. «Знание», 1965.
61. Кессених А. В., Лушиков В. И., Маненков А. А., Таран Ю. В., Физ. тверд. тела, 5, 443 (1963).
62. Китайгородский А. И., ДАН СССР, 124, 861 (1959).
63. Китайгородский А. И., Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехтеоретиздат, 1952, стр. 10.
64. Китайгородский А. И., Успехи химии и технологии полимеров. Сборник 2, Госхимиздат, 1957, стр. 191.
65. Коварская Б. М., Жигунова И. Е., Слоппм И. Я., Урман Я. Г., Нейман М. Б., Химические свойства и модификация полимеров. Сборник, Изд. «Наука», 1964, стр. 33.
66. Кольцов А. И., Волькенштейн М. В., Высокомолек. соед., 7, 250 (1965).
67. Конферман Г., Ядерные моменты, Издательство, 1960.
68. Коршак В. В., Сосин С. Л., Высокомолек. соед., 7, 232 (1965).
69. Коршак В. В., Сосин С. Л., Васнев В. А., ДАН СССР, 152, 872 (1963).
70. Косточко А. В., Прокопьев В. П., Шрейберт А. Н., Тишков П. Г., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, № 33, 219 (1964).
71. Кочарян Н. М., Пикалов А. П., Каграманян А. В., Маркосян Э. А., ДАН Арм. ССР, 40, 25 (1965).
72. Кропачева Е. Н., Ермакова И. Н., Нельсон К. В., Долгопосок Б. А., Internat. Symp. Makromolec. Chem., Prague, 1965, Abstract A627, Preprint P408.
73. Кузнецов С. В., Вестн. с/х наук, 6, 117 (1961).
74. Ландо, Хим. и технол. полим., № 2, 124 (1964).
75. Лёше А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 21, 1064 (1957).
76. Лёше А., Ядерная индукция, Издательство, 1963.
77. Лобков В. Д., Клебанский А. Л., Коган Э. В., Высокомолек. соед., 7, 290 (1965).
78. Лушиков В. И., Маненков А. А., Таран Ю. В., Физ. тверд. тела, 3, 3503 (1961).
79. Любимов А. Н., Вареник А. Ф., Слоппм И. Я., Зав. лаб., 28, 991 (1962).
80. Любимов А. Н., Новиков А. С., Галил-Оглы Ф. А., Грибачева А. В., Вареник А. Ф., Высокомолек. соед., 3, 1511 (1961).
81. Любимов А. Н., Новиков А. С., Галил-Оглы Ф. А., Грибачева А. В., Вареник А. Ф., Высокомолек. соед., 5, 687 (1963).
82. Магнитный резонанс и его применения, изд. Уральского Политехнического института, Свердловск, 1961.
83. Маклаков А. И., Воскресенский В. А., Хиелкина Б. Д., Егорова Л. Я., Высокомолек. соед., 6, 923 (1964).
84. Маклаков А. И., Пименов Г. Г., Высокомолек. соед., 7, 536 (1965).
85. Маклаков А. И., Пименов Г. Г., ДАН СССР, 157, 1413 (1964).
86. Маклаков А. И., Пименов Г. Г., Шепелев В. И., Высокомолек. соед., 7, 1894 (1965).
87. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, секция 3.
88. Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Тупиков В. И., Цивенко В. И., Высокомолек. соед., 5, 71 (1963).
89. Мочалова О. А., Дипломная работа, МИТХТ, 1962.
90. Нейман М. Б., Лихтенштейн Г. И., Константинов Ю. С., Карпец Н. П., Урман Я. Г., Высокомолек. соед., 5, 1706 (1963).
91. Нефедов О. М., Колесников С. П., Хачатуров А. С., Петров А. Д., ДАН СССР, 154, 1389 (1964).
92. Новиков А. С., Галил-Оглы Ф. А., Шашков А. С., Internat. Symp. Makromolec. Chem., Prague, 1965, Abstract A709.
93. Парамагнитный резонанс, изд. Казанского университета, Казань, 1960.
94. Померанцев Н. М., Зав. лаб., 26, 950 (1960).
95. Померанцев Н. М., Храменков В. А., Сумин Л. В., Зимин А. В., ДАН СССР, 137, 1153 (1961).
96. Попл Д., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, Издательство, 1962.
97. Притцек А., Хим. и технол. полим., № 3, 3 (1959).
98. Робертс Дж., Введение в анализ спектров ЯМР высокого разрешения (спин-спиновое взаимодействие), Издательство, 1963.
99. Робертс Дж., Ядерный магнитный резонанс. Применение в органической химии, Издательство, 1961.
100. Романов Б. С., Программа Всесоюзного совещания по применению радиоспектроскопии в химии, Москва, 1965, стр. 8.
101. Роуланд Т. Дж., ЯМР в металлах, Изд. «Металлургия», 1964.

102. Самитов Ю. Ю., Зав. лаб., 28, 167 (1962).
103. Сергеев Н. М., Оптика и спектроскопия, 17, 784 (1964).
104. Сергеев Н. М., Карпов В. Л., Высокомолек. соед., 6, 310 (1964).
105. Сергеев Н. М., Карпов В. Л., Ж. структ. хим., 5, 230 (1964).
106. Сергеев Н. М., Карпов В. Л., Физ. тверд. тела, 6, 2179 (1964).
107. Скрипов Ф. И., Курс лекций по радиоспектроскопии, Изд. ИГУ, 1964.
108. Слихтер У., в сб. «Физика полимеров», Издательство, 1960, стр. 171.
109. Слихтер У., Хим. и технол. полим., № 5, 50 (1960).
110. Слоним И. Я., Высокомолек. соед., 6, 1371 (1964).
111. Слоним И. Я., Высокомолек. соед., 6, 1379 (1964).
112. Слоним И. Я., Усп. хим., 31, 609 (1962).
113. Слоним И. Я., Любимов А. П., Урман Я. Г., Коновалов А. Г., Вареник А. Ф., Высокомолек. соед., 7, 245 (1965).
114. Слоним И. Я., Урман Я. Г., Ж. структ. хим., 4, 216 (1963).
115. Слоним И. Я., Урман Я. Г., Тезисы докладов на конференции по старению и стабилизации полимеров, Москва, 1964, стр. 61.
116. Слоним И. Я., Урман Я. Г., Вонсяцкий В. А., Лео-гонский Б. И., Берлин А. А., ДАН СССР, 154, 914 (1964).
117. Слоним И. Я., Урман Я. Г., Ермолаев А. Д., Ж. структ. хим., 6, 531 (1965).
118. Слоним И. Я., Урман Я. Г., Ермолаев А. Д., Аку-тин М. С., Ж. структ. хим., 6, 192 (1965).
119. Слоним И. Я., Урман Я. Г., Коновалов А. Г., Пластич. массы, № 5, 58 (1963).
120. Слоним И. Я., Урман Я. Г., Коновалов А. Г., Гетеро-цепные высокомолекулярные соединения. Сборник, Изд. «Наука», 1964, стр. 209—212.
121. Слоним И. Я., Чмутов К. В., Ж. физ. хим., 25, 296 (1951).
122. Степанов А. П., Труды Уральского политехнического инсти-тута. Сборник 111, Свердловск, 1961, стр. 130.
123. Супрун А. П., Соболева Т. А., Высокомолек. соед., 6, 1128 (1964).
124. Тихомирова Н. Н., Воеводский В. В., Оптика и спек-троскопия, 7, 829 (1959).
125. Титорский И. А., Слоним И. Я., Урман Я. Г., Куд-рявцева Е. П., Догадкин Б. А., ДАН СССР, 152, 674 (1963).
126. Уо Д. С., Федин Э. И., Физ. тверд. тела, 4, 2233 (1962).
127. Уолл Л. А., Флорин Р. Э., в кн. «Аналитическая химия полимеров», т. 2, под ред. Г. Клайна, Изд. «Мир», 1965, стр. 407—467.
128. Уразовский С. С., Ежик И. И., Высокомолек. соед., 3, 150 (1961).
129. Уразовский С. С., Ежик И. И., Укр. хим. ж., 28, 329 (1962).
130. Урман Я. Г., Слоним И. Я., Ермолаев А. Д., Высоко-молек. соед., 6, 2107 (1964).
131. Урман Я. Г., Слоним И. Я., Ермолаев А. Д., Высоко-молек. соед., 8, 251 (1966).
132. Урман Я. Г., Слоним И. Я., Коновалов А. Г., Высоко-молек. соед., 6, 1651 (1964).
133. Урман Я. Г., Слоним И. Я., Коновалов А. Г., в сб. «Гетероцепные высокомолекулярные соединения», Изд. «Наука», 1964, стр. 227—232.
134. Хазанович Т. П., Высокомолек. соед., 5, 112 (1963).
135. Хачатуров А. С., Зав. лаб., 31, 948 (1965).
136. Хаяси, Окамура, Хим. и технол. полим., № 4, 89 (1964).
137. Хуцишвили Г. Р., Физ. тверд. тела, 5, 2713 (1963).
138. Цванкин Д. Я., Высокомолек. соед., 5, 129 (1963).
139. Цванкин Д. Я., Федин Э. И., Ж. структ. хим., 3, 101 (1962).
140. Черницын А. И., Маклаков А. И., Воскресен-ский В. А., Орлова Е. М., Высокомолек. соед., 6, 2185 (1964).
141. Чмутов К. В., Слоним И. Я., ДАН СССР, 69, 223 (1949).
142. Чуваев В. Ф., Иванова Л. В., Зубов П. И., Высокомо-лек. соед., 6, 1501 (1964).
143. Шепелев В. И., Маклаков А. И., Ж. структ. хим., 6, 298 (1965).
144. Шигорин Д. И., Померанцев Н. М., Сумин Л. В., Высокомолек. соед., 3, 260 (1961).
145. Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс, Издательство, 1957.
146. ЯМР-и ЭПР-спектроскопия, Изд. «Мир», 1964.
147. Abdaschitov R., Baschenov N., Chatschatu-rov A., Kolsov A., Wolkenstein M., Z. Phys. Chem., 220, 413 (1962).
148. Abraham M., McCausland M. A. U., Robin-son F. N. H., Phys. Rev. Letters, 2, 449 (1959).
149. Allen G., Connor T. M., Pursey H., Trans. Faraday Soc., 59, 1525 (1963).
150. Allen G., Warren R., Taylor K. J., Chem. a. Ind., № 15, 623 (1964).
151. Alpert N. L., Phys. Rev., 72, 637 (1947).
152. Alpert N. L., Phys. Rev., 75, 398 (1949).
153. Angelo R. J., Chem. Eng. News, 41, 43 (1963).
154. Angelo R. J., Ikeda R. M., Wallach M. L., Polymer, 6, 141 (1965).
155. Aoki K., Satoh S., Chujo R., Нихон буцурн гаккай. Дай 18 кай нэнкай коэн ёкосу, № 4, 536 (1963).
156. Ashikari N., Kinematsu T., Yamagisawa K., Nakagawa K., Okamoto H., Kobayashi S., Ni-shioka A., J. Polymer Sci., A2, 3009 (1964).

157. Assioma F., Marschal J., Schue F., Maillard A., *Internat. Symp. Makromolec. Chem., Prague, 1965*, Abstract A202.
158. Aufdermarsh C. A., Pariser R., *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4727 (1964).
159. Bacskaï R., *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2777 (1963).
160. Bacskaï R., Lapporte S. J., *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2225 (1963).
161. Balazs E. A., Bothner-By A. A., Gergely J., *J. Molec. Biol.*, **1**, 147 (1959).
162. Bamford C. H., Bibby A., Eastmond G. C., *Internat. Symp. Makromolec. Chem., Prague, 1965*, Abstract A360, Preprint P291.
163. Banas E. M., Mrowca B. A., Guth E., *Phys. Rev.*, **98**, 265 (1955).
164. Banas E. M., Mrowca B. A., Guth E., *Phys. Rev.*, **98**, 1548 (1955).
165. Bargon J., Hellwege K. H., Johnsen U., *Makromolec. Chem.*, **85**, 291 (1965).
166. Barral E. M., Porter R. S., Johnson J. F., *J. Chromatogr.*, **11**, 177 (1963).
167. Barrante J. R., Rochow E. G., *J. Organometal. Chem.*, **1**, 273 (1963).
168. Bartz K. W., Chamberlain N. F., *Analyt. Chem.*, **36**, 2151 (1964).
169. Bateman I., Richards R. E., Farrow G., Ward I., *Polymer*, **1**, 63 (1960).
170. Bedford G. R., Katritzky A. R., *Nature*, **200**, 652 (1963).
171. Benedek G. B., *Magnetic Resonance at High Pressure*, Interscience, New York, 1963.
172. Beredjick N., *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 439 (1965).
173. Berendsen H. J. C., *J. Chem. Phys.*, **36**, 3297 (1962).
174. Bhacca N. S., Johnson L. F., Shoolery J. M., *High Resolution NMR Spectra Catalog*, Palo Alto, Calif., Varian Assoc., 1962.
175. Bhacca N. S., Hollas D. T., Johnson L. F., Dear E. A., *NMR Spectra Catalog*, v. 2, National Press, Palo Alto, 1963.
176. Bhacca N. S., Williams D. H., *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, Illustrations from Steroid Field, Holden Day, San Francisco, 1964.
177. Bible R. H., *Interpretation of NMR Spectra: Empirical Approach*, Plenum Press, New York, 1965.
178. Bloembergen N., *Nuclear Magnetic Relaxation*, Benjamin, New York, 1961.
179. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).
180. Böckman O. Ch., *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3399 (1965).
181. Bodor G., Grell M., Radics L., *Internat. Symp. Makromolec. Chem., Prague, 1965*, Abstract A611.
182. Bonera G., Chierico A., Rigamonti A., *J. Polymer Sci.*, **A2**, 2963 (1964).
183. Bonera G., Chiodi L., Lanzi G., Rigamonti A., *Nuovo Cimento*, **19**, 234 (1961).
184. Bonera G., Guilotto J., *Nuovo Cimento*, **14**, 435 (1959).
185. Bonera G., De Stefano P., Mascheretti P., Rigamonti A., *Magnetic and Electric Resonance and Relaxation*, Amsterdam, 1963, p. 220.
186. Bonera G., De Stefano P., Mascheretti P., Rigamonti A., *Proc. Colloq. AMPERE*, **11**, 220 (1963).
187. Bonera G., De Stefano P., Rigamonti A., *Arch. Sci.*, **14**, fasc. spec., 375 (1961).
188. Bonera G., De Stefano P., Rigamonti A., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1226 (1962).
189. Bonera G., De Stefano P., Rigamonti A., *Nuovo Cimento*, **22**, 847 (1961).
190. Borghini M., Abragam A., *Compt. rend.*, **248**, 1803 (1959).
191. Borsa F., Lanzi G., *J. Polymer Sci.*, **A2**, 2623 (1964).
192. Bovey F. A., *J. Polymer Sci.*, **46**, 59 (1960).
193. Bovey F. A., *J. Polymer Sci.*, **47**, 480 (1960).
194. Bovey F. A., *J. Polymer Sci.*, **62**, 197 (1962).
195. Bovey F. A., *J. Polymer Sci.*, **A1**, 843 (1963).
196. Bovey F. A., *Nature*, **192**, 324 (1961).
197. Bovey F. A., Anderson E. W., Douglas D. C., Manson J. A., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1199 (1963).
198. Bovey F. A., Hood F. P., Anderson E. W., Snyder L. C., *J. Chem. Phys.*, **42**, 3900 (1965).
199. Bovey F. A., Tiers G. V. D., *Chem. a. Ind.*, **№ 42**, 1826 (1962).
200. Bovey F. A., Tiers G. V. D., *Fortschr. Hochpolymer. Forsch.*, **3**, 139 (1963).
201. Bovey F. A., Tiers G. V. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2870 (1959).
202. Bovey F. A., Tiers G. V. D., *J. Polymer Sci.*, **44**, 173 (1960).
203. Bovey F. A., Tiers G. V. D., *J. Polymer Sci.*, **A1**, 849 (1963).
204. Bovey F. A., Tiers G. V. D., Filipovich G., *J. Polymer Sci.*, **38**, 73 (1959).
205. Boye C. A., Goodlett V. W., *J. Appl. Phys.*, **34**, 59 (1963).
206. Brady G. W., Salovey R., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3499 (1964).
207. Brame E. G., Sudol R. S., Vogl O., *J. Polymer Sci.*, **A2**, 5337 (1964).
208. Brandrup J., Goodman M., *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, **5**, 1119 (1964).
209. Brandrup J., Goodman M., *J. Polymer Sci.*, **B2**, 123 (1964).
210. Braun D., Herner M., Johnsen U., Kern W., *Makromolec. Chem.*, **51**, 15 (1962).
211. Braun D., Heufer G., *Makromolec. Chem.*, **80**, 98 (1964).

212. Braun D., Heufer G., Johnsen U., Kolbe K., Ber. Bunsenges. phys. Chem., **68**, 959 (1964).
213. Braun D., Heufer G., Johnsen U., Kolbe K., Kolloid-Z., **195**, 134 (1964).
214. Brownstein S., Bywater S., Worsfold D. J., J. Phys. Chem., **66**, 2067 (1962).
215. Brownstein S., Bywater S., Worsfold D. J., Makromolek. Chem., **48**, 127 (1961).
216. Brownstein S., Willes D. M., J. Polymer Sci., **A2**, 1901 (1964).
217. Bruce J. M., Farren D. W., Polymer, **6**, 509 (1965).
218. Buc H., Martin G., Mavel G., Neel J., J. chim. phys. phys.-chim. biol., **59**, 284 (1962).
219. Burget J., Odehnal M., Petricek V., Šacha J., Arch. Sci., **14**, fasc. spec., 487 (1961).
220. Burget J., Sacha J., Českosl. časop. fys., **9**, 749 (1959).
221. Carazzolo G., Leghissa S., Mammì M., Makromolek. Chem., **60**, 171 (1963).
222. Carrelli A., Ragozzino R., Nuovo Cimento, **35**, 731 (1965).
223. Chan K. S., Ranby G., Brumberger H., Odajima A., J. Polymer Sci., **61**, S29 (1962).
224. Chandet J. H., Newland G. C., Patton H. W., Tamblin J. W., SPE Trans., **1**, 26 (1961).
225. Chandet J. H., Tamblin J. W., SPE Trans., **1**, 57 (1961).
226. Chappel S. E., Sauer J. A., Woodward A. E., J. Polymer Sci., **A1**, 2805 (1963).
227. Chem. Eng. News, **41**, 36 (1963).
228. Chen Hung Yu, Analyt. Chem., **34**, 1134 (1962).
229. Chen Hung Yu, Analyt. Chem., **34**, 1793 (1962).
230. Chen Hung Yu, Lewis M. E., Analyt. Chem., **36**, 1394 (1964).
231. Chien J. C. W., Walker J. F., J. Polymer Sci., **45**, 239 (1960).
232. Chudesima M., Kakiguchi M., Нихон буцури гаккай. Дай 18 кай нэнкай ёкою, № 4, 543 (1963).
233. Chujo R., J. Phys. Soc. Japan, **18**, 124 (1963).
234. Chujo R., Буссэйрон кэнкю, **5**, 520 (1959).
235. Chujo R., Нихон гому кёкатси, **31**, 430 (1958); РЖхим, 1960, № 1, 3442.
236. Chujo R., Aoki K., Satoh S., Nagai E., J. Polymer Sci., **B1**, 501 (1963).
237. Chujo R., Satoh S., Nagai E., J. Polymer Sci., **A2**, 895 (1964).
238. Chujo R., Satoh S., Ozeki T., Nagai E., J. Polymer Sci., **61**, S12 (1962).
239. Chujo R., Sudzuki T., Буссэйрон кэнкю, **10**, 159 (1961).
240. Clark H. G., Makromolek. Chem., **63**, 69 (1963).
241. Clark H. G., Makromolek. Chem., **86**, 107 (1965).
242. Cohen-Hardia A., Gabillar R., Compt. rend., **234**, 1877 (1952).
243. Coleman B. D., Fox T. G., J. Polymer Sci., **A1**, 3183 (1963).
244. Coleman B. D., Fox T. G., J. Polymer Sci., C, № 4, p. I, 345 (1963).
245. Collins R. L., Bull. Am. Phys. Soc., **1**, 216 (1956).
246. Collins R. L., J. Polymer Sci., **27**, 67 (1958).
247. Collins R. L., J. Polymer Sci., **27**, 75 (1958).
248. Collison R., McDonald M. P., Nature, **186**, 548 (1960).
249. Connor T. M., Polymer, **5**, 265 (1964).
250. Connor T. M., Trans. Faraday Soc., **60**, 1574 (1964).
251. Connor T. M., Blears D. J., Polymer, **6**, 385 (1965).
252. Connor T. M., Blears D. J., Allen G., Trans. Faraday Soc., **61**, 1097 (1965).
253. Connor T. M., McLauclan K. A., J. Phys. Chem., **69**, 1888 (1965).
254. Connor T. M., Read B. E., Williams G., J. Appl. Chem., **14**, 74 (1964).
255. Conway T. F., Cohee R. F., Smith R. J., Manuf. Confectioner, **37**, № 5, 27 (1957).
256. Cottam B. J., Wiles D. M., Bywater S., Canad. J. Chem., **41**, 1905 (1963).
257. Curry J. W., J. Am. Chem. Soc., **78**, 1686 (1956).
258. Curry J. W., J. Org. Chem., **26**, 1308 (1961).
259. Curtis L. G., Edwards D. L., Simons R. M., Trent P. J., Von-Bramer P. T., Ind. Eng. Chem., Proc. Res. Develop., **3**, 218 (1964).
260. Danjard J. C., Rev. gen. caoutch., **35**, 51 (1958).
261. Danno A., Hayakawa N., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1748 (1962).
262. Daskiewicz O. K., Henne J. W., Lubas B., Szczepkowski T. W., Nature, **200**, 1006 (1963).
263. Daubeny R. P., Bunn C. W., Brown C. J., Proc. Roy. Soc., **A226**, 531 (1954).
264. David C., Van der Parren J., Provoost F., Ligotti A., Polymer, **4**, 341 (1963).
265. Demarquay J., Pham Quand Tho, M. Guyot de la Handrouyere, A. Guyot, Pretre M., Compt. rend., **259**, 3509 (1964).
266. Dietrich M. W., Keller R. E., Analyt. Chem., **36**, 2174 (1964).
267. Dinius R. H., Emerson M. T., Choppin G. R., J. Phys. Chem., **67**, 1178 (1963).
268. Dismore P. F., Statton W. O., J. Polymer Sci., **B2**, 1113 (1964).
269. Doskočilova D., Faserforsch. u. Textiltechn., **15**, 610 (1964).

270. Doskočilová D., J. Polymer Sci., **B2**, 421 (1964).
271. Doskočilová D., Schneider B., Coll. Czech. Chem. Comm., **29**, 2290 (1964).
272. Doskočilová D., Štokr J., Schneider B., Pivkova M., Kolinsky M., Petranek J., Lim D., Internat. Symp. Makromolec. Chem., Prague, 1965, Abstract A14.
273. Doskočilová D., Štokr J., Votavová, Schneider B., Lim D., Internat. Symp. Makromolec. Chem., Prague, 1965, Abstract A13.
274. Dubertaki A. J., Milles C. M., Analyt. Chem., **37**, 1231 (1965).
275. Dyer E., Hammond R. J., J. Polymer Sci., **A2**, 1 (1964).
276. Eby R. K., Sinnot K. M., J. Appl. Phys., **32**, 1765 (1961).
277. Edwards W. R., Chamberlain N. F., J. Polymer Sci., **1A**, 2299 (1963).
278. Elksen R. H., Kunsman C. H., J. Assoc. Offic. Agr. Chem., **39**, 434 (1956).
279. Farrow G., McIntosh J., Ward I. M., Makromolek. Chem., **38**, 147 (1960).
280. Farrow G., McIntosh J., Ward I. M., Reol. Abs., **2**, 26 (1959).
281. Farrow G., McIntosh J., Ward I. M., Symposium über Makromolekule in Wiesbaden, 1959, Vortrag I—A—6.
282. Farrow G., Ward I. M., Brit. J. Appl. Phys., **11**, 543 (1960).
283. Fergusson R., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2416 (1960).
284. Ferguson R. C., J. Polymer Sci., **A2**, 4735 (1964).
285. Ferroni E., Atti Accad. naz. hincei, Rend. Cl. Sci. fis. mat. e. natur., **26**, 774 (1959).
286. Ferroni E., Gabrielli G., J. Polymer Sci., **B2**, 51 (1964).
287. Filipovich G., J. Polymer Sci., **60**, S37 (1962).
288. Filipovich G., J. Polymer Sci., **A1**, 2279 (1963).
289. Fischer E. W., Faserforsch. u. Textiltechn., **15**, 565 (1964).
290. Fischer E. W., Peterlin A., Makromolek. Chem., **74**, 1 (1964).
291. Fluck E., Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Springer, Berlin, 1963.
292. Formula Index to NMR Literature Data, v. 1, Ed. J. S. Webb, G. Howell, A. Kende, Plenum Press, New York, 1964.
293. Fox T. G., Schneko H. W., Polymer, **3**, 575 (1962).
294. Francis S. A., Archer E. D., Analyt. Chem., **35**, 1363 (1963).
295. Franconi C., Z. Elektrochem., **65**, 645 (1961).
296. Frigge K., Z. phys. Chem. (DDR), **224**, 430 (1963).
297. Fujii K., Fujiwara Y., Fujiwara S., Makromolek. Chem., **89**, 278 (1965).
298. Fujiwara S., J. Polymer. Sci., **44**, 93 (1960).
299. Fujiwara S., J. Polymer Sci., **51**, S15 (1964).
300. Fujiwara S., Amamiae A., Shinohara K., J. Chem. Phys., **26**, 1343 (1957).
301. Fujiwara S., Hayashi S., Hattory G., Kôgû Kagaku, Zasshi, **59**, 803 (1956); Chem. Abs., **52**, 6835 (1958).
302. Fujiwara S., Nakajima M., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1615 (1960).
303. Fujiwara S., Narasaki H., J. Polymer Sci., **B1**, 139 (1963).
304. Furukawa J., Iseda Y., Saegusa T., Fujii H., Makromolek. Chem., **89**, 263 (1965).
305. Fuschillo N., Rhian E., Sauer J. A., J. Polymer Sci., **25**, 381 (1957).
306. Fuschillo N., Sauer J. A., Bull. Am. Phys. Soc., **2**, 125 (1957).
307. Fuschillo N., Sauer J. A., Bull. Am. Phys. Soc., **4**, 187 (1959).
308. Fuschillo N., Sauer J. A., J. Appl. Phys., **28**, 1073 (1957).
309. Fuschillo N., Sauer J. A., J. Chem. Phys., **26**, 1348 (1957).
310. Gagnaire D., Vincendon M., Bull. Soc. chim. France, **N° 2**, 472 (1965).
311. Giulotto L., J. chim. phys. phys.-chim. biol., **61**, 177 (1964).
312. Glick R. E., Gupta R. P., Sauer J. A., Woodward A. E., J. Polymer Sci., **42**, 271 (1960).
313. Glick R. E., Gupta R. P., Sauer J. A., Woodward A. E., Polymer, **1**, 340 (1960).
314. Glick R. E., Phillips R. C., J. Polymer Sci., **A3**, 1885 (1965).
315. Golling E., Z. angew. Phys., **14**, 717 (1962).
316. Golub M. A., Fuqua S. A., Bhacca N. S., J. Am. Chem. Soc., **84**, 4981 (1962).
317. Golub M. A., Heller J., Canad. J. Chem., **41**, 937 (1963).
318. Golub M. A., Heller J., J. Polymer Sci., **B2**, 523 (1964).
319. Golub M. A., Heller J., J. Polymer Sci., **B2**, 723 (1964).
320. Golub M. A., Heller J., Tetrahedron Letters, **N° 30**, 2137 (1963).
321. Goodman M., Brondrup J., J. Polymer Sci., **A3**, 327 (1965).
322. Goodman M., Masuda Y., Biopolymers, **2**, 107 (1964).
323. Goodman M., You-Ling Fan, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4922 (1964).
324. Goodrich J. E., Porter R. S., J. Polymer Sci., **B2**, 353 (1964).
325. Gordon J. E., Chem. a. Ind., **N° 6**, 267 (1962).
326. Gordon J. E., J. Phys. Chem., **66**, 1150 (1962).
327. Graham R. K., Dunkelberger D. L., Panchak J. R., J. Polymer Sci., **59**, S43 (1962).
328. Griesbaum K., Oswald A. A., Naeglele W., J. Org. Chem., **29**, 1887 (1964).
329. Gruber U., Elias H.—G., Makromolek. Chem., **86**, 168 (1965).
330. Gupta R. P., J. Phys. Chem., **65**, 1128 (1961).

331. Gupta R. P., J. Phys. Chem., **66**, 1 (1962).
332. Gupta R. P., J. Phys. Chem., **66**, 849 (1962).
333. Gupta R. P., J. Polymer Sci., **54**, S20 (1961).
334. Gupta R. P., Kolloid-Z., **174**, 73 (1961).
335. Gupta R. P., Kolloid-Z., **174**, 74 (1961).
336. Gupta R. P., Makromolek. Chem., **42**, 248 (1961).
337. Gupta V. D., Beevers R. B., Chem. Rev., **62**, 665 (1962).
338. Gutowsky H. S., Meyer L. H., J. Chem. Phys., **21**, 2122 (1953).
339. Gutowsky H. S., Saika A., Takeda M., Woessner D. S., J. Chem. Phys., **27**, 534 (1957).
340. Haddon W. F. Jr., Porter R. S., Johnson J. F., J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1371 (1964).
341. Haeberlen U., Hausser R., Noack F., Z. Naturforsch., **18a**, 689 (1963).
342. Haeberlen U., Hausser R., Noack F., Z. Naturforsch., **18a**, 1026 (1963).
343. Haeberlen U., Hausser R., Pechold W., Z. Naturforsch., **18a**, 1345 (1963).
344. Hardeman G. E., Philips Res. Rep., **15**, 587 (1960).
345. Harwood H. J., Ritchey W. M., J. Polymer Sci., **B3**, 419 (1965).
346. Havlik A. J., Hildebrandt A. T., J. Polymer Sci., **41**, 533 (1959).
347. Heffelfinger C. J., Burton R. L., J. Polymer Sci., **47**, 289 (1960).
348. Heller J., Tieszen D. Q., Parkinson D. B., J. Polymer Sci., **A1**, 125 (1963).
349. Herring M. J., Smith J. A. S., J. Chem. Soc., **1960**, 273.
350. Higdon W. T., Robinson J. D., J. Chem. Phys., **37**, 1161 (1962).
351. Hikichi K., J. Phys. Soc. Japan, **19**, 2169 (1964).
352. Hikichi K., Furuichi J., J. Phys. Soc. Japan, **18**, 742 (1963).
353. Hikichi K., Furuichi J., J. Polymer Sci., **A3**, 3003 (1965).
354. Hirai A., Kawai T., Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, **A29**, 345 (1961).
355. Hirst R. C., Grant D. M., Hoff R. E., Burke W., J. Polymer Sci., **A3**, 2091 (1965).
356. Hochfrequenzspektroskopie, Akad. Verlag, Berlin, 1961.
357. Holroyd L. V., Codrington R. S., Mrowca B. A., Guth E., J. Appl. Phys., **22**, 696 (1951).
358. Holroyd L. V., Codrington R. S., Mrowca B. A., Guth E., Rubb. Chem. a. Technol., **25**, 767 (1952).
359. Holroyd L. V., Mrowca B. A., Guth E., Phys. Rev., **79**, 1026 (1950).
360. Honnold V. R., McCaffrey F., Mrowca B. A., J. Appl. Phys., **25**, 1219 (1954).
361. Honnold V. R., McCaffrey T., Mrowca B. A., Phys. Rev., **94**, 1414 (1954).
362. Hugert A., Odeblad E., Acta radiol., **51**, 385 (1959).
363. Huggins C. M., Carpenter D. R., General Electr. Res. Lab. Rep., № 61—RL—2710 (1961).
364. Huggins C. M., Pierre L. E. St., Bueche A. M., General Electr. Res. Lab. Rep., № 60—RL—2412 (1960).
365. Huggins C. M., Pierre L. E. St., Bueche A. M., J. Phys. Chem., **64**, 1304 (1960).
366. Huggins C. M., Pierre L. E. St., Bueche A. M., J. Polymer Sci., **A1**, 2731 (1963).
367. Hunt B. I., Powles J. G., Woodward A. E., Polymer, **5**, 323 (1964).
368. Hwa J. C. H., J. Polymer Sci., **60**, S12 (1962).
369. Hwang C., Sanders T. M., Proc. 7th Intern. Conf. on Low Tem. Phys., Toronto, 1960, publ. 1961, p. 148.
370. Hyndman D., Origlio G. F., J. Appl. Phys., **31**, 1849 (1960).
371. Hyndman D., Origlio G. F., J. Polymer Sci., **39**, 556 (1959).
372. Hyndman D., Origlio G. F., J. Polymer Sci., **46**, 259 (1960).
373. Illers K. H., Kosfeld R., Makromolek. Chem., **42**, 44 (1960).
374. Ilzuka S., Hatada M., Hirota K., Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 817 (1963).
375. Ingham J. D., Lawson D. D., Manatt S. L., Rapp N. S., Hardi J. P., Internat. Symp. Makromolec. Chem., Prague, 1965, Abstract A156.
376. Ishibachi N., Seiyawa T., Sakai W., Ishii Y., Denki Kagaku, **31**, 752 (1963).
377. Ito K., Yamashita Y., J. Polymer Sci., **B3**, 625 (1965).
378. Ito K., Yamashita Y., J. Polymer Sci., **B3**, 631 (1965).
379. Ito K., Yamashita Y., J. Polymer Sci., **B3**, 637 (1965).
380. Iwatsuki S., Yamashita Y., Ishii Y., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 1162 (1963).
381. Iwayanagi S., Нихон буцури гаккай. Дай 18 кай нэнкай коэн ёкосу, № 4, 558 (1963).
382. Iwayanagi S., Miura I., Japan J. Appl. Phys., **4**, 94 (1965); Chem. Abs., **62**, 7271 (1965).
383. Iwayanagi S., Miura I., Нихон буцури гаккай. Дай 18 кай нэнкай коэн ёкосу, № 4, 544 (1963).
384. Jackman L. M., Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, London, 1959.
385. Jacobson B., Anderson W., Arnold J. T., Nature, **173**, 772 (1954).
386. Jain P. L., J. Polymer Sci., **36**, 443 (1959).
387. Jardetzky C. D., Jardetzky O., Biochem. et Biophys. Acta, **26**, 668 (1957).

388. Jardetzky O., Jardetzky C. D., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5322 (1957).
389. Jenner G., Brini M., Deluzarche A., Schue F., Maillard A., Bull. Soc. chim. France, № 9, 2241 (1964).
390. Johnsen U., J. Polymer Sci., **54**, S6 (1961).
391. Johnsen U., Kolloid-Z., **178**, 161 (1961).
392. Johnsen U., Tessmar K., Kolloid-Z., **168**, 160 (1960).
393. Jones D. W., J. Polymer Sci., **59**, 271 (1962).
394. Jones D. W., Polymer, **2**, 203 (1961).
395. Jungnickel J. L., Forbes J. W., Analyt. Chem., **35**, 938 (1963).
396. Kail J. A. E., Sauer J. A., Woodward A. E., J. Phys. Chem., **66**, 1292 (1962).
397. Kail J. A. E., Sauer J. A., Woodward A. E., Polymer, **4**, 413 (1963).
398. Kamashima K., Japan J. Appl. Phys., **4**, 259 (1965).
399. Kato Y., Ashikari N., Nishioka A., Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1630 (1964).
400. Kato Y., Nishioka A., Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1614 (1964).
401. Kato Y., Nishioka A., Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1622 (1964).
402. Kato Y., Nishioka A., J. Polymer Sci., **B3**, 739 (1965).
403. Kato Y., Watanabe H., Nishioka A., Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1762 (1964).
404. Kawai T., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 1220 (1961).
405. Kawai T., Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, **A30**, 29 (1962).
406. Kawai T., Sasaki M., Hirai A., Hashi T., Odajima A., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1700 (1960).
407. Kawai T., Yoshino Y., Hirai A., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 2356 (1961).
408. Kennedy J. P., Hinlicky J. A., Polymer, **6**, 133 (1965).
409. Kennedy J. P., Naegele W., Elliot J. J., J. Polymer Sci., **B3**, 729 (1965).
410. Kern R. J., Am. Chem. Soc. Div. Polymer Chem. Preprints, **4**, 324 (1963).
411. Kern R. J., Hawkins J. J., Galfée J. D., Makromolek. Chem., **66**, 126 (1963).
412. Kern R. J., Pustinger J. V., Nature, **185**, 236 (1960).
413. Ketley A. D., J. Polymer Sci., **B2**, 827 (1964).
414. Komaki A., Matsumoto T., J. Polymer Sci., **B1**, 671 (1963).
415. Komaki A., Yano S., Yoshida H., Okamura S., J. Phys. Soc. Japan, **17**, 581 (1962).
416. Kontos E. G., Slichter W. P., J. Polymer Sci., **61**, 61 (1962).
417. Kosfeld R., Kolloid-Z., **172**, 182 (1960).
418. Kosfeld R., Jenckel E., Kolloid-Z., **165**, 136 (1959).
419. Kosfeld R., Jenckel E., Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, 1959, Vortrag I—A—13.
420. Kosfeld R., Vosskötter G., Z. Elektrochem., **65**, 642 (1961).
421. Kotin L., Nagasawa M., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1026 (1961).
422. Kratky O., Kolloid-Z., **64**, 213 (1933).
423. Kriegsmann H., Seifert G., Frigge K., Dube G., Internat. Symp. Makromolec. Chem., Prague, 1965, Abstract A221.
424. Kubo R., Tomita K., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 888 (1954).
425. Kubota T., Takamura T., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 70 (1960).
426. Kummer D., Rochow E. G., U. S. Govt. Res. Rept., **39**, 25 (1964); Chem. Abs., **62**, 5347 (1965).
427. Kusumoto H., J. Phys. Soc. Japan, **11**, 1015 (1956).
428. Kusumoto H., J. Phys. Soc. Japan, **12**, 826 (1957).
429. Kusumoto H., Gutowsky H. S., J. Polymer Sci., **A1**, 2905 (1963).
430. Kusumoto H., Hukuda K., Kawano I., Takayanagi M., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **68**, 825 (1965).
431. Kusumoto H., Lawrenson I. J., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **32**, 724 (1960).
432. Ladacki M., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 1561 (1965).
433. Land R., Richards R. E., Ward I. M., Trans. Faraday Soc., **55**, 225 (1959).
434. Lanzavecchia G., Materie plastiche, **23**, 561 (1957).
435. Lee C. L., Haberland G. G., J. Polymer Sci., **B3**, 883 (1965).
436. Lipscomb N. T., Weber E. C., J. Polymer Sci., **A3**, 55 (1965).
437. Liquori A. M., Quadrifoglio F., Polymer, **4**, 448 (1963).
438. Liu Kong-Jen, Burlant W., Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, **6**, 326 (1965).
439. Liu K. J., Szuty J. S., Ullman R., Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, **5**, 761 (1964).
440. Liu Kong-Jen, Ullman R., Polymer, **6**, 100 (1965).
441. Loebl E. M., O'Neill J. J., J. Polymer Sci., **B1**, 27 (1963).
442. Lombardi E., Segre A., Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. Sci. fis. mat. natur., **34**, 547 (1963).
443. Lombardi E., Segre A., Zambelli A., Marinangeli A., Natta G., Internat. Symp. Makromolec. Chem., Prague, 1965, Abstract A657.
444. Lösche A., Arch. d. Sci. (Geneva), **10**, 197 (1957).
445. Lösche A., Arch. d. Sci. (Geneva), **12**, 205 (1959).
446. Lösche A., Exp. Techn. Phys., **A4**, 168 (1956).
447. Lösche A., Kolloid-Z., **165**, 116 (1959).
448. Lösche A., Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, 1959, Vortrag I—A—11.
449. Lowe I. J., Brown L. O., Norberg R. E., Phys. Rev., **100**, 1243 (1955).

450. Lumry R., Matsumiya H., Bovey F. A., Kowalsky A., J. Phys. Chem., **65**, 837 (1961).
451. Luszczyński K., Arch. d. Sci. (Geneva), **12**, 127 (1959).
452. Luszczyński K., Powles J. G., Proc. Phys. Soc., **74**, 408 (1959).
453. Mabuchi K., Saegusa T., Furukawa J., Makromolekul. Chem., **81**, 112 (1965).
454. Marconi W., Mazzei A., Yugli G., Bruzzzone M., Internat. Symp. Makromolekul. Chem., Prague, 1965, Abstract A125.
455. Matsumoto M., Fujii K., Kôgyô Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., **68**, 843 (1965).
456. Matsushita A., J. Inst. Electr. Eng. Japan, **81**, 77 (1961).
457. Matsuzaki K., Uryu T., Ishida A., Ohki T., J. Polymer Sci., **B2**, 1139 (1964).
458. Matsuzaki K., Uryu T., Ishida A., Takeuchi M., Internat. Symp. Makromolekul. Chem., Prague, 1965, Abstract A197.
459. Matsuzaki K., Uryu T., Takeuchi M., J. Polymer Sci., **B3**, 835 (1965).
460. McCall D. W., Appl. Phys. Letters, **7**, 153 (1965).
461. McCall D. W., Anderson E. W., Huggins C. M., J. Chem. Phys., **34**, 804 (1961).
462. McCall D. W., Anderson E. W., J. Polymer Sci., **A1**, 1175 (1963).
463. McCall D. W., Anderson E. W., Polymer, **4**, 93 (1963).
464. McCall D., Bovey F. A., J. Polymer Sci., **45**, 530 (1960).
465. McCall D. W., Douglass D. C., Appl. Phys. Letters, **7**, 12 (1965).
466. McCall D. W., Douglass D. C., Polymer, **4**, 433 (1963).
467. McCall D. W., Douglass D. C., Anderson E. W., J. Chem. Phys., **30**, 771 (1959).
468. McCall D. W., Douglass D. C., Anderson E. W., J. Chem. Phys., **30**, 1272 (1959).
469. McCall D. W., Douglass D. C., Anderson E. W., J. Polymer Sci., **59**, 301 (1962).
470. McCall D. W., Douglass D. C., Anderson E. W., J. Polymer Sci., **A1**, 1709 (1963).
471. McCall D. W., Hamming R. W., Acta Crystallogr., **12**, 81 (1959).
472. McCall D. W., Slichter W. P., J. Polymer Sci., **26**, 171 (1957).
473. McCall D. W., Slichter W. P., Newer Methods of Polymer Characterisation, Bacon K., Ed., New York, Interscience, 1964, p. 321.
474. McDonald M. P., Ward I. M., Proc. Phys. Soc. (London), **80**, 1249 (1962).
475. Merker R. L., Barnes G. H., Burce J. G., David M. P., Parker G. A., Piccoli W. A., Scott M. J., Daughenbaugh N. E., Mellon Inst. Res. 52 Annual Rep., S. 1, 17 (1965).
476. Michel R. H., J. Polymer Sci., **A2**, 2533 (1964).
477. Miller R. L., J. Polymer Sci., **56**, 375 (1962).
478. Miller R. L., Polymer, **1**, 135 (1960).
479. Miller R. L., SPE Trans., **3**, 123 (1963).
480. Miller W. L., Brey W. S., Butler G. B., J. Polymer Sci., **54**, 329 (1961).
481. Miyake A., J. Chem. Phys., **27**, 1425 (1957).
482. Miyake A., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1057 (1960).
483. Miyake A., J. Polymer Sci., **28**, 476 (1958).
484. Miyake A., Буссэйрон кэнкю, **5**, 334 (1959).
485. Miyake A., Kobunshi Kagaku, **16**, 667 (1959).
486. Miyake A., Chujo R., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 198 (1960).
487. Miyama H., Kamachi N., J. Polymer Sci., **B3**, 241 (1965).
488. Moraglio G., Danusso F., Polymer, **4**, 445 (1963).
489. Morawetz A., Rubin I., J. Polymer Sci., **57**, 687 (1962).
490. Mrowca B. A., Guth E., Proc. 3rd Rubber Technol. Conf., London, 1954, p. 370.
491. Mrowca B. A., Holroyd L. V., Phys. Rev., **81**, 303 (1951).
492. Mrowca B. A., Holroyd L. V., Guth E., Phys. Rev., **79**, 1026 (1950).
493. Murakami I., Kawai A., Yamamura H., J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A-II, **27**, 141 (1964).
494. Murano M., Kaneichi Y., Yamadera R., J. Polymer Sci., **A3**, 2698 (1965).
495. Naegle W., Kennedy J. P., Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, **6**, 260 (1965).
496. Natta G., Lombardy E., Segre A., Zambelli A., Marinangeli A., Chim. ind. (Milan), **47**, 378 (1965).
497. Natta G., Zambelli A., Lanzi G., Pasquon I., Mognaschi S. R., Segre A. L., Centola P., Makromolekul. Chem., **81**, 161 (1965).
498. Naylor R. E., Lasoski S. W., J. Polymer Sci., **44**, 1 (1960).
499. Neiman M. B., Slonim I. Ya., Urman Ya. G., Nature, **202**, 693 (1964).
500. Newland G. C., Tamblyn J. W., J. Appl. Polymer Sci., **8**, 1949 (1964).
501. Newman R., J. Chem. Phys., **18**, 1303 (1950).
502. Nishioka A., J. Polymer Sci., **37**, 163 (1959).
503. Nishioka A., Ôyô Butsuri, **27**, 269 (1958); Chem. Abs., 1958, 15198.
504. Nishioka A., Suppl. Prog. Theoret. Phys., № 10, 137 (1959).
505. Nishioka A., Kato Y., Ashikari N., J. Polymer Sci., **62**, S10 (1962).
506. Nishioka A., Kato Y., Mitsuoka H., J. Polymer Sci., **62**, S9 (1962).
507. Nishioka A., Kato Y., Uetake T., Watanabe H., J. Polymer Sci., **61**, S32 (1962).

508. Nishioka A., Koike J., Owaka M., Naraba T., Kato Y., *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 416 (1960).
509. Nishioka A., Komatsu H., Kakiuchi Y., *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 283 (1957).
510. Nishioka A., Watanabe H., Abe K., Sono Y., *J. Polymer Sci.*, **48**, 241 (1960).
511. Nishioka A., Watanabe H., Yamaguchi J., Shimizu H., *J. Polymer Sci.*, **45**, 232 (1960).
512. *NMR and EPR Spectroscopy*, Oxford, Pergamon Press, 1960.
513. Nohara S., *Kobunshi Kagaku*, **13**, 531 (1956); *Chem. Abs.*, **51**, 18686 (1957).
514. Nohara S., *Kobunshi Kagaku*, **14**, 318 (1957); *Chem. Abs.*, **52**, 4313 (1958).
515. Nohara S., *Kobunshi Kagaku*, **15**, 105 (1958); *Chem. Abs.*, **53**, 12837 (1959).
516. Nolle A. W., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 109 (1956).
517. Nolle A. W., *Phys. Rev.*, **98**, 1560 (1955).
518. Nolle A. W., Billings J. I., *J. Chem. Phys.*, **30**, 84 (1959).
519. Odajima A., *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 308 (1959).
520. Odajima A., *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 777 (1959).
521. Odajima A., *Suppl. Prog. Theoret. Phys.*, № 10, 142 (1959).
522. Odajima A., Inoue S., Hayache J., *Kokkaido Daigaku Ôyô Denkyi Konkyu Inô*, **10**, 95 (1958); *Chem. Abs.*, **53**, 11998 (1959).
523. Odajima A., Koike M., Nagai M., *Bull. Res. Inst. Appl. Elec. (Japan)*, **6**, 137 (1954); *Chem. Abs.*, **50**, 5401 (1956).
524. Odajima A., Nagai M., *Kobunshi Kagaku*, **14**, 512 (1957); *Chem. Abs.*, **52**, 6831 (1958).
525. Odajima A., Nagai M., *Ôyô Denki Kenkyi jo Inô*, **9**, 113 (1957); *Chem. Abs.*, **52**, 1434 (1958).
526. Odajima A., Nagai M., *Ôyô Denki Kenkuj jo Inô*, **9**, 195 (1957); *Chem. Abs.*, **52**, 14335 (1958).
527. Odajima A., Sauer J. A., Woodward A. E., *J. Phys. Chem.*, **66**, 718 (1962).
528. Odajima A., Sauer J. A., Woodward A. E., *J. Polymer Sci.*, **57**, 107 (1962).
529. Odajima A., Sohma J., Koike M., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1959 (1955).
530. Odajima A., Sohma J., Koike M., *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 272 (1957).
531. Odajima A., Woodward A. E., Sauer J. A., *J. Polymer Sci.*, **55**, 181 (1961).
532. Odajima A., Woodward A. E., Sauer J. A., *Papers, presented at the New York City Meeting, Am. Chem. Soc.*, **1**, 63 (1960).
533. Odeblad E., *Nature*, **188**, 579 (1960).
534. Ohnishi S., Nukada K., *J. Polymer Sci.*, **B3**, 179 (1965).
535. Okamoto S., Hama Y., Tamura N., *Bull. Sci. a. Eng. Res. Lab. Waseda Univ.*, № 26, 91 (1964).
536. Okuda K., *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1749 (1964).
537. Olf H. G., Peterlin A., *J. Appl. Phys.*, **35**, 3108 (1964).
538. O'Reilly D. E., Poole C. P., Belt R. F., Scott H., *J. Polymer Sci.*, **A2**, 3257 (1964).
539. Oshima K., Kusumoto H., *J. Chem. Phys.*, **24**, 913 (1956).
540. Oshima K., Kusumoto H., Kôguô Kagaku Zasshi, **59**, 806 (1956); *Chem. Abs.*, **52**, 7753 (1958).
541. Oth J. F. M., *Ind. chim. belge*, **26**, 470 (1961).
542. Overberger C. G., Yamamoto N., *J. Polymer Sci.*, **B3**, 569 (1965).
543. Owens F. H., Zimmerman F. E., *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2711 (1963).
544. Page T. F., Bresler W. E., *Analyt. Chem.*, **36**, 1981 (1964).
545. Pake G. E., *Discuss. Faraday Soc.*, **19**, 252 (1955).
546. Pake G. E., Purcell E. M., *Phys. Rev.*, **74**, 1184 (1948).
547. Paulsen P. J., Cooke W. D., *Analyt. Chem.*, **36**, 1713 (1964).
548. Percival D. F., Stevens M. P., *Analyt. Chem.*, **36**, 1574 (1964).
549. Peterlin A., Krasovec F., Pirkmajer E., Levstek I., *Makromolek. Chem.*, **37**, 231 (1960).
550. Peterlin A., Krasovec F., Pirkmajer E., Levstek I., *Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, 1959, Vortrag I—A—12*.
551. Peterlin A., Olf H. G., *J. Polymer Sci.*, **B2**, 409 (1964).
552. Peterlin A., Olf H. G., *J. Polymer Sci.*, **B2**, 769 (1964).
553. Peterlin A., Pirkmajer E., *J. Polymer Sci.*, **46**, 185 (1960).
554. Peterlin A., Roedel E., *J. Appl. Phys.*, **34**, 102 (1963).
555. Pickett L. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2299 (1936).
556. Pino P., Pucci S., Benedetti E., Bucci P., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3263 (1965).
557. Porter R. S., Nicksic S. W., Johnson J. F., *Analyt. Chem.*, **35**, 1948 (1963).
558. Powles J. G., *Arch. d. Sci. (Geneva)*, **9**, 182 (1956).
559. Powles J. G., *Arch. d. Sci. (Geneva)*, **10**, fasc. spec., 253 (1957).
560. Powles J. G., *J. Polymer Sci.*, **22**, 79 (1956).
561. Powles J. G., *Polymer*, **1**, 219 (1960).
562. Powles J. G., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **B69**, 281 (1956).
563. Powles J. G., *Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, 1959, Vortrag I—A—10*.
564. Powles J. G., Gutowsky H. S., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1695 (1953).
565. Powles J. G., Hartland A., *Nature*, **186**, 26 (1960).
566. Powles J. G., Hartland A., Kail J. A. E., *J. Polymer Sci.*, **55**, 361 (1961).
567. Powles J. G., Hunt B. I., *Physics Letters*, **14**, 202 (1965).

568. Powles J. G., Hunt B. I., Sandiford D. J. H., *Polymer*, **5**, 505 (1964).
569. Powles J. G., Kail J. A. E., *J. Polymer Sci.*, **31**, 183 (1958).
570. Powles J. G., Kail J. A. E., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1996 (1959).
571. Powles J. G., Luszczyński K., *Physica*, **25**, 455 (1959).
572. Powles J. G., Mansfield P., *Polymer*, **3**, 336 (1962).
573. Powles J. G., Mansfield P., *Polymer*, **3**, 339 (1962).
574. Powles J. G., Strange J. H., Sandiford D. J. H., *Polymer*, **4**, 401 (1963).
575. Przyborski S., *Hochfrequenzspektroskopie*, Academic Verlag, Berlin, 1961, S. 75.
576. Racoš M., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 1914 (1963).
577. Racoš M., *Českosl. časop. fys.*, **A12**, 205 (1962).
578. Ramey K. C., Field N. D., *J. Polymer Sci.*, **B2**, 461 (1964).
579. Ramey K. C., Field N. D., *J. Polymer Sci.*, **B3**, 63 (1965).
580. Ramey K. C., Field N. D., *J. Polymer Sci.*, **B3**, 69 (1965).
581. Ramey K. C., Field N. D., Borchert A. E., *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2885 (1965).
582. Ramey K. C., Field N. D., Hasegawa I., *J. Polymer Sci.*, **B2**, 865 (1964).
583. Ramey K. C., Statton C. L., *Makromolek. Chem.*, **85**, 287 (1965).
584. Reichel B., Marbel C. S., Greenley R. Z., *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2935 (1963).
585. Reichenberg D., Lawrenson I. J., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 141 (1963).
586. Reiss C., Benoit H., *Compt. rend.*, **253**, 268 (1961).
587. Reiss C., Benoit H., *Internat. Symp. Macromolec. Chem. Prague, 1965*, Preprint P540.
588. Rempel R. C., Weaver H. E., Sands R. H., Miller R. L., *J. Appl. Phys.*, **28**, 1082 (1957).
589. Rochow E. G., Le Clair H. G., *J. Inorg. a. Nucl. Chem.*, **1**, 92 (1955).
590. Rollwitz W. L., *Proc. Natl. Electronics Conf.*, **12**, 113 (1956).
591. Rubin H., *ISA Journal*, **5**, 64 (1958).
592. Ryan C. F., Fleischer D. C., *J. Phys. Chem.*, **69**, 3384 (1965).
593. Saha A., Das T. P., *Theory and Application of Nuclear Induction*, Calcutta, 1957.
594. Sakurada Y., Matsumoto M., Imai K., Nishioka A., Kato Y., *J. Polymer Sci.*, **B1**, 633 (1963).
595. Samec M., Blinc R., Brenman M., *J. Polymer Sci.*, **56**, S21 (1962).
596. Sasaki M., Kawai T., Hirai A., Hashi T., Odajima A., *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1652 (1960).
597. Satoh S., *J. Polymer Sci.*, **A2**, 5221 (1964).
598. Satoh S., Chujo R., Ozeki T., Nagai E., *J. Polymer Sci.*, **62**, S101 (1962).
599. Sauer J. A., Fuschillo N., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **2**, 318 (1957).
600. Sauer J. A., Wall R. A., Fuschillo N., Woodward A. E., *J. Appl. Phys.*, **29**, 1385 (1958).
601. Sauer J. A., Woodward A. E., *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 88 (1960).
602. Sauer J. A., Woodward A. E., Fuschillo N., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **4**, 187 (1959).
603. Sauer J. A., Woodward A. E., Fuschillo N., *J. Appl. Phys.*, **30**, 1488 (1959).
604. Saunders M., Wishnia A., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **70**, 870 (1958).
605. Saunders M., Wishnia A., Kirkwood J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3289 (1957).
606. Schue F., *Bull. Soc. chim. France*, **N° 4**, 980 (1965).
607. Schue F., *Rev. gen. caoutch.*, **41**, 261 (1964).
608. Schue F., Dole-Robbe J. P., *Bull. Soc. chim. France*, **N° 5**, 975 (1963).
609. Schuerch C., Fowells W., Yamada A., Bovey F. A., Hood F. P., Anderson E. W., *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, **5**, 1145 (1964).
610. Schuerch C., Fowells W., Yamada A., Bovey F. A., Hood E. P., Anderson E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4481 (1964).
611. Schulz R. C., Schwab Y., *Makromolek. Chem.*, **87**, 90 (1965).
612. Senn W. L. jr., *Analyt. chim. acta*, **29**, 505 (1963).
613. Shaw D. J., Dunnell B. A., *Canad. J. Chem.*, **39**, 1154 (1961).
614. Shaw T. M., Elskén R. H., *J. Appl. Phys.*, **26**, 313 (1955).
615. Shaw T. M., Elskén R. H., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1113 (1950).
616. Shaw T. M., Elskén R. H., *J. Chem. Phys.*, **21**, 565 (1953).
617. Shaw T. M., Elskén R. H., Lundin R. E., *J. Textile Inst. Trans.*, **51**, T562 (1960).
618. Shaw T. M., Palmer K. J., *Phys. Rev.*, **83**, 213 (1951).
619. Shibata T., Kimura I., Suita K., *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 1546 (1958).
620. Shimonouchi T., Tasumi M., Abe Y., *Makromolek. Chem.*, **86**, 43 (1965).
621. Shioji Y., Ohnishi S. I., Nitta I., *J. Polymer Sci.*, **A1**, 3373 (1963).
622. Sibilila J. P., Paterson A. R., *J. Polymer Sci., C*, **N° 8**, 41 (1965).
623. Sinnott K. M., *J. Polymer Sci.*, **42**, 3 (1960).
624. Skell P., Suhr H., *Chem. Ber.*, **94**, 3317 (1961).
625. Skorko M., *Polimery tworzywa wielkocząst.*, **9**, 449 (1964).
626. Skorko M., *Polimery tworzywa wielkocząst.*, **9**, 497 (1964).
627. Slichter W. P., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **83**, 60 (1959).

628. Slichter W. P., ASTM spec. techn. publ., № 247, Philadelphia, 1959, p. 257.
629. Slichter W. P., Fortschr. Hochpolymer. Forsch., 1, 35 (1958).
630. Slichter W. P., Growth and Perfection of Crystals, New York, 1958, p. 558.
631. Slichter W. P., J. Appl. Phys., 26, 1099 (1955).
632. Slichter W. P., J. Appl. Phys., 31, 1865 (1960).
633. Slichter W. P., J. Appl. Phys., 32, 2339 (1961).
634. Slichter W. P., J. Polymer Sci., 24, 173 (1957).
635. Slichter W. P., J. Polymer Sci., 35, 77 (1959).
636. Slichter W. P., Makromolek. Chem., 34, 67 (1959).
637. Slichter C. P., Principles of Magnetic Resonance with Examples from Solid State Physics, Harper Row, New York, 1963.
638. Slichter W. P., Rubb. Chem. a. Technol., 34, 1574 (1961).
639. Slichter W. P., SPE Journal, 15, 303 (1959).
640. Slichter W. P., Davis D. D., J. Appl. Phys., 34, 98 (1963).
641. Slichter W. P., Davis D. D., J. Appl. Phys., 35, 10 (1964).
642. Slichter W. P., Davis D. D., J. Appl. Phys., 35, 3103 (1964).
643. Slichter W. P., Mandell E. R., Bull. Am. Phys. Soc., 4, 187 (1959).
644. Slichter W. P., Mandell E. R., J. Appl. Phys., 29, 1438 (1958).
645. Slichter W. P., Mandell E. R., J. Appl. Phys., 30, 1473 (1959).
646. Slichter W. P., Mandell E. R., J. Chem. Phys., 29, 232 (1958).
647. Slichter W. P., Mandell E. R., J. Phys. Chem., 62, 334 (1958).
648. Slichter W. P., Mays I. M., Phys. Rev., 98, 1559 (1955).
649. Slichter W. P., McCall D. W., Bull. Am. Phys. Soc., 2, 125 (1957).
650. Slichter W. P., McCall D. W., J. Polymer Sci., 25, 230 (1957).
651. Slonim I. Ja., Ljubimov A. N., Kovarskaja B. M., Chem. prům., 13/38, 606 (1963).
652. Smith J. A. S., Chem. Soc. (London) Spec. Publ., № 12, 199 (1958).
653. Smith J. A. S., Discuss. Faraday Soc., N19, 207 (1955).
654. Smith D. C., Ind. Eng. Chem., 48, 1161 (1956).
655. Smith G. W., J. Appl. Polymer Sci., 9, 1553 (1965).
656. Smith P., Muller N., Tosch W. C., J. Polymer Sci., 57, 823 (1962).
657. Sobue H., Matsuzaki K., Nakano S., J. Polymer Sci., A2, 3339 (1964).
658. Sobue H., Uryu T., Matsuzaki K., J. Polymer Sci., B1, 409 (1963).
659. Sobue H., Uryu T., Matsuzaki K., Tabata Y., J. Polymer Sci., A2, 3333 (1964).
660. Statton W. O., Am. Dyestuff Rep., 54, 26 (1965).
661. Statton W. O., J. Polymer Sci., C, № 3, 3 (1963).
662. Stehling F. C., J. Polymer Sci., A2, 1815 (1964).
663. Stille J. K., Cassidy P., J. Polymer Sci., B1, 563 (1963).
664. Stok J., Doskocilova D., Schneider B., Kolinsky M., Ryska M., Sykora S., Lim D., Internat. Symp. Makromolec. Chem., Prague 1965, Abstract A98.
665. Story V. M., Canty G., J. Res. Nat. Bur. Stand., A68, 165 (1964).
666. Strehlow H., Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur, Steinkopff, Darmstadt, 1962.
667. Sugai S., Kamashima K., Hikichi K., Japan J. Appl. Phys., 2, 588 (1963).
668. Sugimatsu A., Senda S., Harada Y., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 62, 576 (1959).
669. Sumi M., Chokki Y., Nakai Y., Nakabayashi M., Kanzava T., Makromolec. Chem., 78, 146 (1964).
670. Suzuishi M., Oki Rev., 32, 21 (1965).
671. Swanenburg T. J. B., Poullis N. J., Drewes G. W. J., Physica, 29, 713 (1963).
672. Swanson T., Stejskal E. O., Tarkow H., Tappi, 45, 929 (1962).
673. Szymanski H. S., Bluemle A., J. Polymer Sci., A3, 63 (1965).
674. Tadokoro H., Yasumoto T., Marahashi S., Nitta I., J. Polymer Sci., 44, 266 (1960).
675. Takeda M., Kondo S., Toyokku Ja., Нихон буцури гаккай. Дай 18 кай нэнкай коэн ёкою, № 4, 542 (1963).
676. Takeda M., Tanaka K., Nagao R., J. Polymer Sci., 57, 517 (1962).
677. Takeuchi T., Yamazaki M., Koré Karaky дзасси, Kōgyō Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., 68, 931 (1965).
678. Tamura N., J. Phys. Soc. Japan, 16, 2338 (1961).
679. Tanaka K., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1702 (1960).
680. Tanaka K., Yamagata K., Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 90 (1955).
681. Tanaka K., Yamagata K., Kittaka S., Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 843 (1956).
682. Tanaka K., Yamagata K., Toshido M., Odajima M., Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 428 (1957).
683. Terada M., Lussier B., Bensasson R., Brot C., J. chim. phys. phys.-chim. biol., 60, 701 (1963).
684. Thompson E. V., J. Polymer Sci., B3, 675 (1965).
685. Thurn H., Ergebn. Exakt. Naturwiss., 31, 222 (1959).
686. Thurn H., Kolloid-Z., 165, 140 (1959).
687. Thurn H., Kolloid-Z., 174, 73 (1961).

688. Thurn H., Kolloid-Z., **179**, 11 (1961).
689. Tiers G. V. D., Bovey F. A., J. Polymer Sci., **47**, 479 (1960).
690. Tiers G. V. D., Bovey F. A., J. Polymer Sci., **A1**, 833 (1963).
691. Tincher W. C., J. Polymer Sci., **62**, S148 (1962).
692. Tincher W. C., Makromolek. Chem., **85**, 20 (1965).
693. Tincher W. C., Makromolek. Chem., **85**, 34 (1965).
694. Tincher W. C., Makromolek. Chem., **85**, 46 (1965).
695. Trappeniers N. J., Gerritsma C. J., Oosting P. H., Physica, **30**, 997 (1964).
696. Ullman R., Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, **6**, 331 (1965).
697. Varoqui R., Benoit H., Compt. rend., **254**, 3541 (1962).
698. Villiers J. P., Parrish J. R., J. Polymer Sci., **A2**, 1331 (1964).
699. Vogl O., J. Polymer Sci., **A2**, 4591 (1964).
700. Wada Y., J. Phys. Soc. Japan, **16**, 1226 (1961).
701. Walling C., Tanner D. D., J. Polymer Sci., **A1**, 2271 (1963).
702. Wanless G. G., J. Polymer Sci., **62**, 263 (1962).
703. Wanless G. G., Kennedy J. P., Polymer, **6**, 111 (1965).
704. Ward I. M., J. Chem. Phys., **31**, 858 (1959).
705. Ward I. M., Lab. Pract., **13**, 957 (1964).
706. Ward I. M., Trans. Faraday Soc., **56**, 648 (1960).
707. Watanabe H., Kato Y., Nischioka A., Korë Karaky дзасн, **65**, 270 (1962); РЖхим, 1963, 7C4.
708. Weill G., Reiss C., Compt. rend., **256**, 2816 (1963).
709. Wiberg K. B., Nist B. J., The Interpretation of NMR Spectra, Benjamin, New York, 1962.
710. Wiles D. M., Brownstein S., J. Polymer Sci., **B3**, 951 (1965).
711. Wiles D. M., Bywater S., Polymer, **3**, 175 (1962).
712. Williams R. W., Ann. N. Y. Acad. Sci., **70**, 890 (1958).
713. Williams G., Connor T. M., Read B. E., Polymer, **5**, 384 (1964).
714. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3701 (1955).
715. Wilson C. W., Am. Chem. Soc., 148th Meeting, Div. Analyt. Chem., Abstracts of Papers, 1964, 29B61.
716. Wilson C. W. III, J. Polymer Sci., **56**, S16 (1962).
717. Wilson C. W. III, J. Polymer Sci., **61**, 403 (1962).
718. Wilson C. W. III, J. Polymer Sci., **A1**, 1305 (1963).
719. Wilson C. W. III, Pake G. E., J. Chem. Phys., **27**, 115 (1957).
720. Wilson C. W. III, Pake G. E., J. Polymer Sci., **10**, 503 (1953).
721. Wilson C. W. III, Pake G. E., Phys. Rev., **89**, 896 (1953).
722. Wilson C. W., Santee E. R., J. Polymer Sci., C, № 8, 97 (1965).
723. Wishnia A., J. Chem. Phys., **32**, 871 (1960).
724. Woessner D. E., J. Phys. Chem., **67**, 1365 (1963).
725. Woodbrey J. C., J. Polymer Sci., **B2**, 315 (1964).
726. Woodbrey J. C., Higginbottom H. P., Culbertson H. M., J. Polymer Sci., **A3**, 1079 (1965).
727. Woodbrey J. C., Trementozzi Q. A., Am. Chem. Soc. 148th Meeting, Div. Analyt. Chem., Abstracts of Papers, 1964, 29B62.
728. Woodbrey J. C., Trementozzi Q. A., J. Polymer Sci., C, № 8, 113 (1965).
729. Woodward A. E., SPE Trans., **2**, 86 (1962).
730. Woodward A. E., Trans. N. Y. Acad. Sci., **24**, 250 (1962).
731. Woodward A. E., Glick R. E., Sauer J. A., Gupta R. P., J. Polymer Sci., **45**, 367 (1960).
732. Woodward A. E., Gupta R. P., Odajima A. J., Sauer J. A., Papers, presented at the New York City Meeting, Am. Chem. Soc., **1**, 69 (1960).
733. Woodward A. E., Odajima A. J., Sauer J. A., J. Phys. Chem., **65**, 1384 (1961).
734. Woodward A. E., Sauer J. A., J. Polymer Sci., C, № 8, 137 (1965).
735. Yamadera R., Murano M., J. Polymer Sci., **B3**, 821 (1965).
736. Yamagata K., J. Appl. Phys. Japan, **30**, 940 (1961).
737. Yamagata K., J. Appl. Phys. Japan, **31**, 395 (1962).
738. Yamagata K., Hirota S., J. Appl. Phys. Japan, **29**, 866 (1960).
739. Yamagata K., Hirota S., J. Appl. Phys. Japan, **30**, 261 (1961).
740. Yen S. P. S., Berry G. C., Fox T. G., Mellon Inst. Res. 52 Annual Rep. S. 1, 15 (1965).
741. Yokota K., Ishii Y., J. Polymer Sci., **B3**, 771 (1965).
742. Yokota K., Sakai Y., Ishii Y., J. Polymer Sci., **B3**, 839 (1965).
743. Yoshida M., Odajima M., Tanaka K., Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 197 (1957).
744. Yoshino T., Komiyama J., J. Polymer Sci., **B3**, 311 (1965).
745. Yoshino T., Komiyama J., Shinomiya M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 4482 (1964).
746. Yoshino T., Kyogoku H., Komiyama J., Manabe Y., J. Chem. Phys., **38**, 1026 (1963).
747. Yoshino T., Shinomiya M., Komiyama T., J. Am. Chem. Soc., **87**, 387 (1965).
748. Zimmerman J. R., Britton W. E., J. Phys. Chem., **61**, 1328 (1957).

БИБЛИОГРАФИЯ

Теоретические вопросы метода ЯМР

1—7^а, 184

Книги по ЯМР

5, 9, 43, 60, 67, 76, 82, 93, 96, 98, 99, 101, 107, 145, 146, 171, 174, 175, 176, 177, 178, 291, 292, 356, 384, 512, 593, 637, 666, 709

Обзоры по ЯМР в полимерах

18, 21, 22, 108, 109, 112, 127, 135, 200, 260, 434, 447, 473, 504, 541, 561, 601, 607, 625, 626, 627, 628, 630, 636, 638, 639, 685, 700, 705, 715, 729, 730

Статьи по исследованию полимеров методом ЯМР

Белки

33, 144, 170, 173, 196, 201, 204, 262, 295, 302, 322, 351, 385, 388, 396, 398, 450, 533, 604, 605, 617, 618, 661, 723

Ионообменные смолы

24, 267, 325, 326, 376, 585, 698

Крахмал

248, 595

Кремнийорганические полимеры

77, 164, 167, 258, 364, 365, 366, 425, 426, 434, 435, 460, 461, 469, 475, 565, 566, 589

Натуральный каучук

31, 52, 53, 54, 58, 104, 110, 125, 151, 152, 163, 164, 222, 229, 235, 242, 316, 317, 318, 320, 338, 339, 357, 358, 359, 360, 361, 429, 490, 491, 492, 514, 521, 539, 540, 546, 640, 724

Полиакрилаты

13, 14, 15, 16, 70, 71, 74, 85, 103, 110, 162, 182, 185, 186, 187, 188, 192, 193, 194, 195, 202, 203, 210, 227, 240, 241, 244, 256, 266, 293, 311, 327, 329, 345, 357, 368, 377, 378, 379, 391, 392, 399, 400, 402, 403, 404, 406, 419, 420, 436, 438, 439, 441, 457, 458, 459, 477, 480, 487, 505, 506, 507, 510, 511, 523, 525, 526, 529, 530, 531, 532, 542, 543, 558, 560, 567, 568, 572, 577, 592, 609, 610, 619, 621, 623, 643, 645, 657, 658, 659, 683, 684, 686, 689, 701, 707, 710, 711, 735, 740, 741, 742, 745, 747

Полиальдегиды

109, 110, 118, 130, 131, 132, 150, 207, 208, 209, 232, 249, 250, 321, 353, 499, 537, 552, 624, 695, 699, 734

Полиамиды

45, 46, 84, 89, 119, 144, 268, 287, 288, 306, 312, 314, 315, 330, 373, 393, 394, 445, 448, 463, 514, 570, 575, 613, 617, 631, 635, 648, 660, 661, 731

Полибутен и другие полиолефины

59, 223, 277, 324, 340, 367, 409, 413, 430, 495, 602, 628, 641, 702, 703, 733

Поливинилацетат

187, 188, 197, 230, 266, 273, 297, 406, 523, 526, 530, 580, 677

Поливинилкарбазол

348

Поливиниловые эфиры

197, 216, 323, 411, 581, 582

Поливиниловый спирт

12, 16, 66, 165, 218, 261, 273, 298, 299, 419, 455, 515, 575, 681, 682, 694, 739, 743

Поливинилхлорид

83, 140, 180, 197, 199, 237, 238, 265, 269, 270, 272, 301, 390, 482, 484, 486, 509, 513, 514, 524, 529, 530, 536, 574, 597, 620, 644, 677, 691, 692, 744

Полиизопрен и полихлоропрен

58, 72, 153, 158, 228, 229, 284, 316, 317, 318, 319, 320, 331, 389, 427, 608, 655, 676

Полимеры и сополимеры бутадиена

31, 47, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 57, 72, 104, 105, 110, 123, 151, 152, 154, 157, 163, 228, 274, 331, 357, 359, 360, 361, 442, 454, 490, 491, 492, 513, 606, 608, 612, 642, 676

Полимеры и сополимеры изобутилена

58, 104, 106, 160, 163, 166, 168, 294, 357, 359, 360, 374, 427, 451, 470, 485, 490, 516, 517, 518, 520, 558, 559, 562, 563, 571, 605, 642, 675, 686

Полимеры с сопряженными связями

116, 143

Полипропилен

42, 88, 90, 181, 226, 246, 334, 335, 354, 360, 374, 401, 407, 416, 444, 474, 478, 496, 497, 508, 534, 556, 573, 598, 600, 602, 641, 644, 646, 662, 693, 725, 727, 728, 733

Полстирол и его производные

1, 2, 3, 4, 17, 84, 147, 154, 156, 182, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 194, 198, 204, 206, 211, 212, 213, 214, 215, 219, 227, 311, 329, 333, 345, 357, 363, 367, 377, 378, 379, 399, 410, 412, 417, 418, 419, 432, 440, 464, 473, 505, 513, 516, 520, 524, 528, 529, 530, 531, 542, 583, 587, 594, 604, 612, 671, 746

Полиуретан

427, 669

Полиэтилен

61, 78, 100, 110, 137, 151, 219, 230, 233, 234, 239, 245, 246, 247, 289, 290, 300, 301, 303, 305, 306, 307, 308, 309, 313, 336, 338, 341, 342, 343, 349, 360, 369, 374, 381, 382, 397, 405, 415, 416, 449, 462, 465, 466, 467, 468, 469, 472, 482, 484, 501, 509, 513, 527, 537, 549, 550, 551, 553, 554, 557, 588, 599, 603, 630, 632, 633, 647, 649, 650, 652, 654, 687, 688, 695, 719, 720, 721, 732, 739

Полиэфиры

46, 55, 65, 79, 84, 86, 110, 120, 133, 142, 149, 155, 159, 169, 205, 217, 219, 231, 236, 250, 251, 252, 253, 254, 259, 279, 280, 281, 282, 304, 346, 352, 353, 372, 375, 433, 456, 493, 494, 514, 515, 535, 544, 548, 578, 611, 663, 679, 704, 706, 713

Феноло-формальдегидные смолы

355, 673, 726

Фторсодержащие полимеры

2, 4, 11, 23, 26, 27, 35, 80, 81, 92, 95, 100, 111, 147, 148, 197, 219, 220, 276, 283, 296, 344, 370, 375, 381, 383, 423, 428, 482, 484, 486, 498, 502, 503, 509, 513, 514, 545, 546, 569, 622, 634, 653, 670, 678, 695, 716, 717, 719, 720, 721, 722, 737, 738, 739

Целлюлоза

6, 7, 8, 38, 39, 119, 310, 350, 519, 522, 596, 615, 668, 672, 680

Эпоксидные смолы

75, 315, 386, 444, 446, 651

^а Данные номера (1—7^а) относятся к I части книги.

УДК 54/28: 542.8:534.242+554=126

Израиль Яковлевич Слоним
Александр Николаевич Любимов

**ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС
В ПОЛИМЕРАХ**

Издательство «Химия», М., 1966 г.
340 с.

Редакторы

В. В. Ястребов и Н. Ф. Цветкова

Технический редактор

З. И. Яковлева

Оформление и макет художника

М. Ф. Ольшевского

Корректоры

Вилкомирская Р. А.,

Федотова С. Л.

Подписано к печати 10/IX 1966 г. Т-09479

Уч.-изд. л. 18,45

Формат бумаги 60×90¹/₁₆

Бум. л. 10,625. Печ. л. 21,25

Цена 1 р. 38 к.

Типогр. бум. № 1. Кн. торг. инд. 2-5-3

Заказ 227. Тираж 5 000 экз.

Московская типография № 16

Главполиграфпрома Комитета по печати

при Совете Министров СССР

Москва, К-1, Трехпрудный пер., 9